DANIEL C. HARRIS

Análisis químico cuantitativo

3ª Edición (*Sexta edición original*)

EDITORIAL REVERTÉ

Tabla periódica

Número atómico — 22
Punto de ebullición (K) — 3562
Punto de fusión (K) — 1943
Densidad a 300 K (g/cm^3) (Las densidades marcadas con ☆ son a 273 K y 1 atm, y sus unidades son g/L) — 4,5
Ti — Titanio — 47,867 ± 1
+4,3 — Estados de oxidación (El estado indicado en negrita es el más estable)
La masa atómica es exacta a ± 1 en la última cifra decimal, a menos que se indique lo contrario
Ejemplos:
Ti = 47,867 ± 0,001
Fe = 55,845 ± 0,002

[Masas atómicas de *Pure Appl. Chem.*, **1996**, *68*, 2339]

1	2	3	4	5	6	7	8	9
1 +1 **H** 20,268 14,025 0,0899☆ Hidrógeno 1,007 94 ± 7								
3 +1 **Li** 1615 454 0,53 Litio 6,941 ± 2†	4 +2 **Be** 2745 1560 1,85 Berilio 9,012 182 ± 3							
11 +1 **Na** 1156 371 0,97 Sodio 22,989 770 ± 2	12 +2 **Mg** 1363 922 1,74 Magnesio 24,305 0 ± 6							
19 +1 **K** 1032 336 0,86 Potasio 39,098 3	20 +2 **Ca** 1757 1112 1,55 Calcio 40,078 ± 4	21 +3 **Sc** 3104 1812 3,0 Escandio 44,955 910 ± 8	22 +4,3 **Ti** 3562 1943 4,5 Titanio 47,867 ± 1	23 +5,4,3,2 **V** 3682 2175 5,8 Vanadio 50,941 5 ± 1	24 +6,3,2 **Cr** 2945 2130 7,19 Cromo 51,996 1 ± 6	25 +7,6,4,2,3 **Mn** 2335 1517 7,43 Manganeso 54,938 049 ± 9	26 +2,3 **Fe** 3135 1809 7,86 Hierro 55,845 ± 2	27 +2,3 **Co** 3201 1768 8,90 Cobalto 58,933 200 ± 9
37 +1 **Rb** 961 313 1,53 Rubidio 85,467 8 ± 3	38 +2 **Sr** 1650 1041 2,6 Estroncio 87,62 ± 1	39 +3 **Y** 3611 1799 4,5 Itrio 88,905 85 ± 2	40 +4 **Zr** 4682 2125 6,49 Circonio 91,224 ± 2	41 +5,3 **Nb** 5017 2740 8,55 Niobio 92,906 38 ± 2	42 +6,5,4,3,2 **Mo** 4912 2890 10,2 Molibdeno 95,94 ± 2	43 +7 **Tc** 4538 2743 11,5 Tecnecio [98]	44 +2,3,4,6,8 **Ru** 4423 2523 12,2 Rutenio 101,07 ± 2	45 +2,3,4 **Rh** 3970 2236 12,4 Rodio 102,905 50 ± 2
55 +1 **Cs** 944 302 1,87 Cesio 132,905 45 ± 2	56 +2 **Ba** 2171 1002 3,5 Bario 137,327 ± 7	57 +3 **La** 3730 1193 6,7 Lantano 138,905 5 ± 2	72 +4 **Hf** 4876 2500 13,1 Hafnio 178,49 ± 2	73 +5 **Ta** 5731 3287 16,6 Tántalo 180,947 9 ± 1	74 +6,5,4,3,2 **W** 5828 3680 19,3 Wolframio 183,84 ± 1	75 +7,6,4,2,–1 **Re** 5869 3453 21,0 Renio 186,207 ± 1	76 +2,3,4,6,8 **Os** 5285 3300 22,4 Osmio 190,23 ± 3	77 +2,3,4,6 **Ir** 4701 2716 22,5 Iridio 192,217 ± 3
87 +1 **Fr** 950 300 – Francio (229)	88 +2 **Ra** 1809 973 5 Radio (226)	89 +3 **Ac** 3473 1323 10,07 Actinio (227)	104 **Rf** — — — Rutherfordio (261)	105 **Db** — — — Dubnio (262)	106 **Sg** — — — Seaborgio (266)	107 **Bh** — — — Bohrio (264)	108 **Hs** — — — Hassio (277)	109 **Mt** — — — Meitnerio (268)

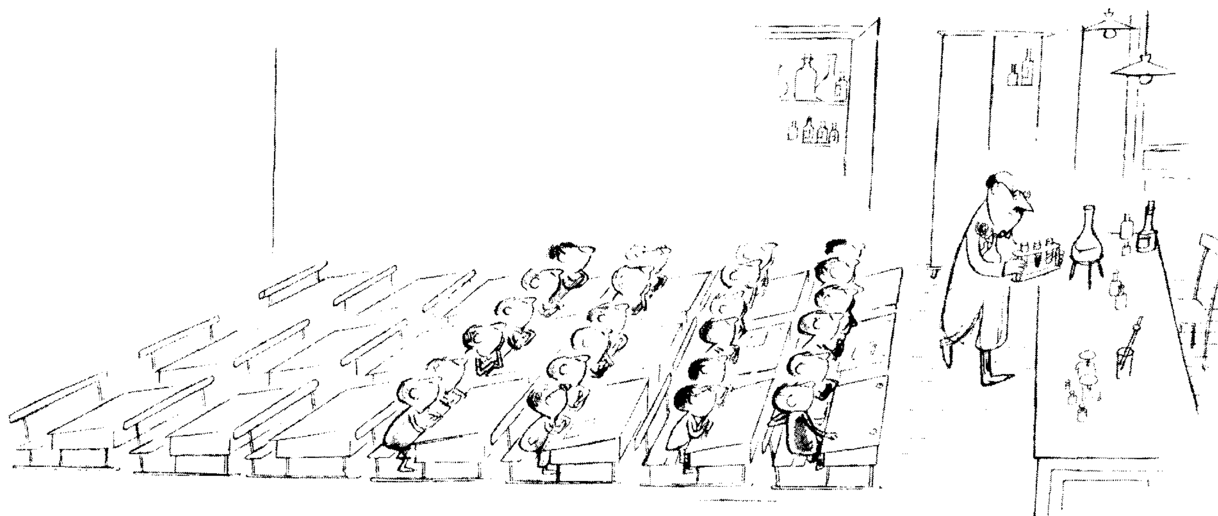
58 +3,4 **Ce** 3699 1071 6,78 Cerio 140,116 ± 1	59 +3,4 **Pr** 3785 1204 6,77 Praseodimio 140,907 65 ± 2	60 +3 **Nd** 3341 1289 7,00 Neodimio 144,24 ± 3	61 +3 **Pm** 3785 1204 6,48 Prometio [145]	62 +3,2 **Sm** 2064 1345 7,54 Samario 150,36 ± 3	63 +3,2 **Eu** 1870 1090 5,26 Europio 151,964 ± 1
90 +4 **Th** 5061 2028 11,7 Torio 232,038 ± 1	91 +5,4 **Pa** — — 15,4 Protactinio 231,035 88 ± 2	92 +6,5,4,3 **U** 4407 1405 18,90 Uranio 238,028 91 ± 3	90 +6,5,4,3 **Np** — 910 20,4 Neptunio [237]	94 +6,5,4,3 **Pu** 3503 913 19,8 Plutonio [244]	94 +6,5,4,3 **Am** 2880 1268 13,6 Americio [243]

† En los compuestos comerciales de Litio se han eliminado artificialmente el ^{6}Li. La masa atómica del Li comercial se encuentra en el intervalo 6,94-7,00. [H. P. Qi, T. B. Coplen, Q. Z. Wang y Y. H. Wang, *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 4076.]

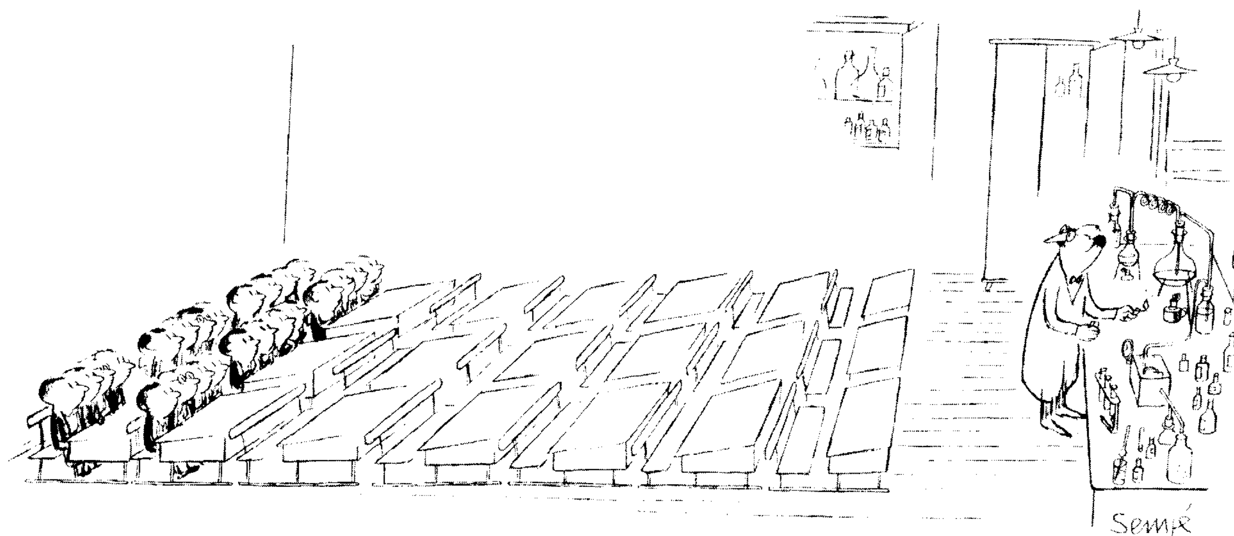
de los elementos

10	11	12	13	14	15	16	17	18
								2 He 4,215 0,95 0,179☆ Helio 4,002 602 ± 2
			5 +3 B 4275 2300 2,34 Boro 10,811 ± 7	6 ± 4,2 C 4470 4100 2,62 Carbono 12,010 7 ± 8	7 ± 3,5,4,2 N 77,35 63,14 1,251 Nitrógeno 14,006 7 ± 8	8 –2 O 90,18 5035 1,429☆ Oxígeno 15,999 4 ± 3	9 –1 F 84,95 53,48 1,696☆ Flúor 18,998 403 2 ± 5	10 Ne 27,10 24,55 0,901☆ Neón 20,179 7 ± 2
			13 +3 Al 2793 933,25 2,7 Aluminio 26,981 538 ± 2	14 +4 Si 3540 1685 2,33 Silicio 28,085 5 ± 3	15 ± 3,5,4 P 550 317,3 1,82 Fósforo 30,973 761 ± 2	16 ± 2,4,6 S 717,8 388,4 2,07 Azufre 32,065 ± 5	17 ± 1,3,5,7 Cl 239,1 172,2 3,17☆ Cloro 35,453 ± 2	18 Ar 87,3 83,81 1,784☆ Argón 39,948 ± 1
28 +2,3 Ni 3187 1726 8,90 Níquel 58,693 4 ± 2	29 +2,1 Cu 2836 1358 8,96 Cobre 63,546 ± 3	30 +2 Zn 1180 693 7,14 Cinc 65,409 ± 4	31 +3 Ga 2478 303 5,91 Galio 69,723 ± 1	32 +4 Ge 3107 1210 5,32 Germanio 72,64 ± 1	33 ± 3,5 As 876 5,72 Arsénico 74,921 60 ± 2	34 –2,4,6 Se 958 494 4,80 Selenio 78,96 ± 3	35 ± 1,5 Br 332,25 265,90 3,12 Bromo 79,904 ± 1	36 Kr 119,80 115,78 3,74☆ Kriptón 83,798 ± 2
46 +2,4 Pd 3237 1825 12,0 Paladio 106,42 ± 1	47 +1 Ag 2436 1234 10,5 Plata 107,868 2 ± 2	48 +2 Cd 1040 594 8,65 Cadmio 112,411 ± 8	49 +3 In 2346 430 7,31 Indio 114,818 ± 3	50 +4,2 Sn 2876 505 7,30 Estaño 118,710 ± 7	51 ± 3,5 Sb 1860 904 6,68 Antimonio 121,760 ± 1	52 –2,4,6 Te 1261 723 6,24 Telurio 127,60 ± 3	53 ± 1,5,7 I 458 387 4,92 Yodo 126,904 47 ± 3	54 Xe 165 161 5,89☆ Xenón 131,293 ± 6
78 +2,4 Pt 4100 2045 21,4 Platino 195,078 ± 2	79 +3,1 Au 3130 1338 19,3 Oro 196,966 55 ± 2	80 +2,1 Hg 630 234 13,5 Mercurio 200,59 ± 2	81 +3,1 Tl 1746 577 11,85 Talio 204,383 3 ± 2	82 +4,2 Pb 2023 601 11,4 Plomo 207,2 ± 1	83 +3,5 Bi 1837 545 9,8 Bismuto 208,980 38 ± 2	84 +4,2 Po 1235 527 9,4 Polonio [209]	85 ± 1,3,5,7 At 610 575 — Astato [210]	86 Rn 211 202 9,91☆ Radón [222]

64 +3 Gd 3539 1585 7,89 Gadolinio 157,25 ± 3	65 +3 Tb 3496 1630 8,27 Terbio 158,925 34 ± 2	66 +3 Dy 2835 1682 8,54 Disprosio 162,500 ± 1	67 +3 Ho 2968 1743 8,80 Holmio 164,630 32 ± 2	68 +3 Er 3136 1795 9,05 Erbio 167,259 ± 3	69 +3,2 Tm 2220 1818 9,33 Tulio 168,934 21 ± 2	70 +3,2 Yb 1467 1097 6,98 Iterbio 173,04 ± 3	71 +3 Lu 3668 1936 9,84 Lutecio 174,967 ± 1
96 +3 Cm — 1340 13,51 Curio [247]	97 +4,3 Bk — — — Berkelio [247]	98 +3 Cf — 900 — Californio [251]	99 Es — — — Einstenio [252]	100 Fm — — — Fermio [257]	101 Md — — — Mendelevio [258]	102 No — — — Nobelio [259]	103 Lr — — — Lawrencio [262]







[«El experimento», por Sempe. © C. Charillon, París.]

Análisis químico cuantitativo

TERCERA EDICIÓN

(SEXTA EDICIÓN ORIGINAL)

Daniel C. Harris

Michelson Laboratory
China Lake, California



EDITORIAL
REVERTÉ

Barcelona · Bogotá · Buenos Aires · Caracas · México

Título de la obra original:
Quantitative Chemical Analysis. Sixth Edition

Edición original en lengua inglesa publicada por:
W. H. Freeman and Company, New York and Basingstoke
41 Madison Avenue, New York (NY) – U.S.A.

Edición en español:

© Editorial Reverté, S. A., 2007, 2016

Edición en papel:

ISBN: 978-84-291-7225-6

Edición e-book (PDF):

ISBN: 978-84-291-9415-9

Versión española traducida por:
Dr. Vicente Berenguer Navarro
Catedrático de Química Analítica de la Universidad de Alicante

y

Dr. Ángel Berenguer Murcia
Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad de Alicante

Maquetación: Reverté—Aguilar, S. L.

Propiedad de:

EDITORIAL REVERTÉ, S. A.
Loreto, 13-15, Local B
08029 Barcelona – España
Tel: (34) 93 419 33 36
Fax: (34) 93 419 51 89
reverte@reverte.com
www.reverte.com

1274

Prefacio

En este libro me propuse exponer los fundamentos físicos de los principios de la Química analítica, y mostrar cómo estos principios se aplican en Química y en disciplinas relacionadas, especialmente en Ciencias de la vida y del medio ambiente. He intentado presentar la materia de una forma rigurosa, fácil de leer e interesante, de manera que pueda ser atractiva a los estudiantes, sea o no la Química su principal interés. He intentado que el material sea suficientemente claro para quienes no hacen la carrera de Química, pero que tenga la altura exigida a los estudiantes de cursos superiores. Este libro fue el resultado de un curso introductorio de Química analítica, que di a estudiantes fundamentalmente no químicos en la Universidad de California, en Davis, y de otro que impartí a estudiantes de tercer curso de Química en el Colegio Universitario de Franklin y Marshall en Lancaster, Pensylvannia.

Novedades de la sexta edición

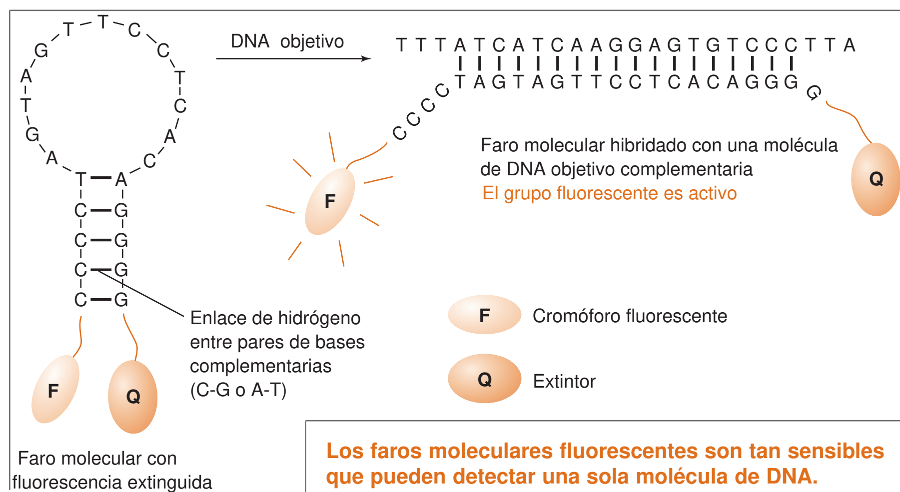
Los cambios más importantes de la sexta edición son un nuevo capítulo 22 sobre Espectrometría de masas, que en la anterior formaba parte del de práctica de Cromatografía, y otro nuevo, el capítulo 29, sobre Garantía de calidad. Para darles cabida, los dos primeros capítulos de la edición anterior sobre métodos electroquímicos se han fundido en el capítulo 17 de la presente. Además, se ha eliminado el capítulo de Prácticas de laboratorio, que se puede consultar y copiar de la página www.whfreeman.com/qca. Al final de muchos capítulos se proporciona una lista de experimentos descritos en la revista *Journal of Chemical Education* que dan ideas a profesores y para proyectos de alumnos.

Hojas de cálculo Actualmente son imprescindibles en la mayor parte de los campos de la Ciencia y de la Ingeniería. Se puede seguir todo el libro sin usarlas, pero nadie lamentará nunca el tiempo empleado en aprender a usarlas. El texto explica cómo hacerlo y en algunos problemas se pide que se utilicen. En esta edición se introducen por primera vez algunas herramientas muy útiles de Microsoft Excel®, como el trazado de gráficos en el capítulo 2, las funciones estadísticas en los capítulos 24 y 29, la regresión en el capítulo 5, la resolución de ecuaciones y la búsqueda de objetivos (BUSCAR OBJETIVO) en los capítulos 8 y 10, un programa para resolver ecuaciones (SOLVER) en el capítulo 19, y operaciones con matrices en el capítulo 19.

Actualizaciones Se ha actualizado y (espero) mejorado todo el libro. Entre los nuevos temas que se han introducido figuran la exactitud de las micropipetas, el test *F* de comparación de varianzas, el comentario sobre el efecto del pH sobre la solubilidad, la competitividad entre hidrólisis de iones metálicos y formación de complejos con EDTA, una mejor explicación de los electrodos selectivos de iones, gráficos de Gran en valoraciones redox, aptámeros en Química analítica, un comentario más extenso sobre el ensanchamiento de bandas en cromatografía, una explicación más amplia de la electroforesis, y el análisis de la varianza. Las Notas y referencias se han actualizado y ampliado, y se han pasado del final de cada capítulo al final del libro.

E	F	G
Test t: Dos muestras que se supone tienen igual varianza		
	Variable 1	*Variable 2*
Media	2,310109	2,299473
Varianza	2,03E-08	1,9E-06
Observaciones	7	8
Varianza conjunta	1,03E-06	
Difer. media por hipótesis	0	
Grados de libertad (*df*)	13	
estadístico *t*	20,21372	
P(T<=*t*) una cola	1,66E-11	
Valor crítico de *t* (una cola)	1,770932	
P(T<=*t*) dos colas	3,32E-11	
t crítico, 2 colas	2,160368	

Las herramientas incluidas en Excel® permiten realizar fácilmente tareas como el análisis estadístico de datos.

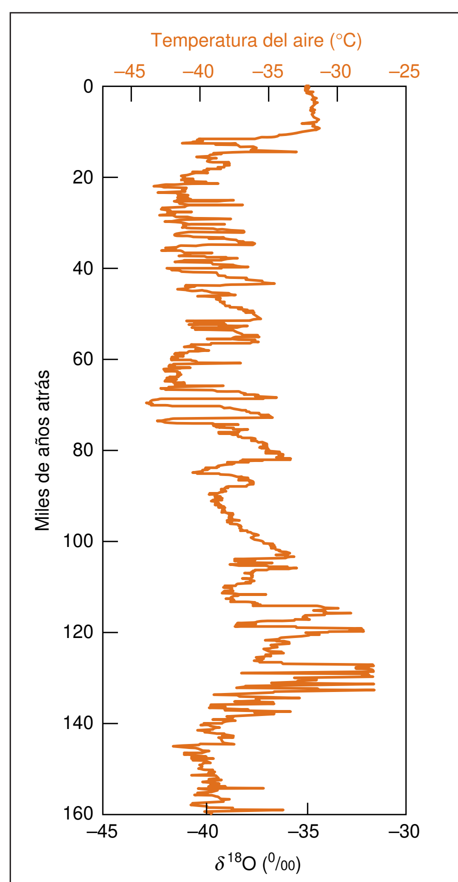


Los faros moleculares fluorescentes son tan sensibles que pueden detectar una sola molécula de DNA.

Aplicaciones

Una constante de este libro es introducir e ilustrar los temas con ejemplos concretos de interés. Las introducciones de los capítulos, los recuadros, las demostraciones y las láminas en color, aparte de su valor pedagógico, están pensadas para aligerar la carga de asuntos muy densos. Espero que sean interesantes y que suministren información. Las **introducciones de los capítulos** demuestran la importancia de la Química analítica en el mundo real y en otras disciplinas de la Ciencia. Me es imposible hacer personalmente las **demostraciones químicas**, pero sí puedo señalar cuáles son mis favoritas y mostrar con fotos en color el resultado. Todas las **láminas en color** se encuentran hacia la mitad del libro. La mayoría de los **recuadros** comentan asuntos de interés relacionados con lo que se está tratando. Algunos de ellos amplían y explican puntos importantes que hay en el texto.

Algunos temas nuevos que aparecen al principio de los capítulos son la cantidad de carbono que incorporan la tierra y los océanos (capítulo 1), el enfoque isoeléctrico de células enteras (capítulo 12), la electroquímica del fondo marino (capítulo 14), los faros moleculares para observar una sola molécula de DNA (capítulo 19), la medida de la silicona que liberan los implantes de mama (capítulo 23), la electrocromatografía capilar (capítulo 26) y los ensayos entre laboratorios (capítulo 29).



Midiendo la relación de isótopos de oxígeno se puede seguir la inestabilidad del clima de la Tierra.

Resolución de problemas

Nadie puede aprender por otro. Las dos maneras más importantes de dominar este curso es resolviendo problemas y adquiriendo experiencia en el laboratorio. Los **ejemplos resueltos** están pensados como una herramienta pedagógica muy importante para enseñar a resolver problemas y para ilustrar cómo se puede aplicar lo que se acaba de leer. Al final de cada capítulo hay ejercicios y problemas. Los **ejercicios** son unos cuantos problemas que aplican la mayoría de los conceptos más importantes del capítulo. Se recomienda esforzarse en resolverlos antes de consultar las soluciones que se encuentran al final del libro. Los **problemas** cubren todo el contenido del libro. Al final del mismo se encuentran las **respuestas cortas** de los problemas numéricos. En el libro *Solutions Manual* (en lengua inglesa) se explican detalladamente todos los problemas. Algunos problemas requieren respuestas en forma de comentarios, más que muchos cálculos numéricos. En la página www.whfreeman.com/qca se pueden encontrar **otros problemas, sus soluciones** y **cuestionarios** de cada capítulo.

Otras características del libro

Términos importantes. Al final de cada capítulo se recoge un vocabulario de términos básicos, que aparecen en el texto en **negrita**. Otros términos menos familiares o nuevos, que aparecen en *cursiva,* no figuran en ese vocabulario.

Glosario Todos los términos que están en negrita y muchos de los que se escriben en cursiva se definen en el glosario que hay al final del libro.

Apéndices Los apéndices contienen tablas de productos de solubilidad, constantes de disociación ácida, potenciales redox y constantes de formación. Además, hay explicaciones sobre logaritmos y exponentes, ecuaciones de la recta, propagación de errores, ajuste de ecuaciones y normalidad.

Notas y referencias Las notas y un mucho mayor número de referencias bibliográficas actualizadas se pasan del final de los capítulos al final del libro.

Interior de las cubiertas (guardas) Contienen la tabla del sistema periódico, constantes físicas y otros datos de interés.

Material complementario

Solutions Manual El *Solutions Manual for Quantitative Chemical Analysis* es un libro complementario que contiene las soluciones de todos los problemas. Sólo se publica en la edición original inglesa.

Página web www.whfreeman.com/qca (en inglés) contiene prácticas, cuestiones, problemas adicionales con sus soluciones, temas complementarios, algunas hojas de cálculo para Excel® y algunas aplicaciones Java para gráficos interactivos que permiten que los alumnos puedan cambiar los datos y las variables.

Página web para el profesor www.whfreeman.com/qca (también en inglés) contiene todo el material gráfico del libro en formato de diapositivas de PowerPoint®.

Los colaboradores

Un libro de este tamaño y complejidad es el trabajo de muchos. Jessica Fiorillo y Randi Rossignol se encargaron de la dirección de esta edición por parte de W. H. Freeman and Company. Mary Louise Byrd utilizó su varita mágica para controlar el manuscrito durante la producción y supervisó las tareas relacionadas con la presentación del libro. Jodie Simpson mejoró la calidad del libro cuestionando escrupulosamente lo que a mi me pareció todas las palabras del manuscrito. El diseño lo hizo Diana Blume, y la maquetación, Marsha Cohen. Karen Osborne revisó las pruebas de imprenta. Fueron vitales las consultas que continuamente he hecho en el laboratorio Michelson a dos excelentes químicos analíticos Mike Seltzer y Eric Erickson. Muchas soluciones de los problemas fueron comprobadas y criticadas por Ian Tullis. También los revisaron Greg Ostrom, Doug Harris, Tammy Hanna y Clara Hsia.

Mi esposa, Sally, colaboró en todos los aspectos de este libro, en el *Solutions Manual* y en todos los materiales complementarios.

A manera de conclusión

Este libro lo dedico a los estudiantes que lo usen, que en ocasiones sonreirán cuando lo lean, y también a quienes les aclare sus ideas y se sientan satisfechos después de resolver un problema intrigante. Consideraré un éxito si este libro ayuda a pensar con un sentido crítico y personal que sirva para afrontar después nuevos problemas. Sinceramente, espero que se me hagan comentarios, críticas, sugerencias y correcciones. Por favor, dirijan la correspondencia a Chemistry and Materials Branch, Research and Technology Group, China Lake CA 93555.

Agradecimientos

Estoy muy agradecido a los usuarios de la edición anterior que me propusieron correcciones y sugerencias, y a todos cuantos revisaron partes de este manuscrito. Ernö Pretsc (ETH, Zurich) y Eric Bakker (Universidad de Auburn) me explicaron con mucha paciencia cómo actúan los electrodos selectivos de iones y criticaron *muchos* borradores de mis explicaciones revisadas. Gregorio Cruz Villalón (España) me indujo a considerar la competición de la hidrólisis de los iones metálicos y la formación de complejos con EDTA. Me hicieron correcciones y sugerencias Chongmok Lee (Universidad Ewha Womans, Corea), Carl Salter (Colegio Universitario de Moravia), Richard Peterson (Universidad del Estado de Montana), Grace Chiu (Universidad de Florida Oeste), Klaus Smchmidt-Rohr (Universidad del Estado de Iowa), Robert F. Stewart (Universidad Carnegie Mellon), Richard A. Foss (Colegio Universitario de Daemen), Robert Q. Thompson (Colegio Universitario de Oberlin), Denis Anjo (Universidad del Estado de California, Long Beach), Paul T. Buckley (Colegio Universitario de Harwick), Christopher Bender (Universidad de Carolina del Sur, Spartanburg), Phillippe Buhlman (Universidad de Minesota), David Clen (Universidad de Columbia Británica) y Ken Swampdog MacGillivray (estudiante de la Universidad de Carolina del Norte, Wilmington). Ed. Urbansky de la Agencia de Protección Ambiental (Cincinatti) me hizo muchos comentarios útiles, y me proporcionó una figura en color. Tom Rettberg de la compañía TJA Solutions hizo otro tanto.

Revisaron la quinta edición y me hicieron sugerencias para la sexta edición John Goodwin (Universidad de Rice), Timothy G. Strein (Universidad de Bucknell), Mark H, Schoenfisch (Universidad de Carolina del Norte), Bruce Manning (Universidad del Estado de San Francisco), Jennifer Brodbelt (Universidad de Texas, Austin), William Swirzer (Universidad del Estado de Carolina del Norte), Vaneica Younf (Universidad de Florida, Gainesville), Jed Harrison (Universidad de Alberta), Gaynle Nicoll (Universidad de Nebraska, Omaha), Elzbieta Cook (Universidad de Calgary), Aubries Starks (Universidad de Dallas), Kenneth H. Brown (Universidad del Estado de Oklahama Noroeste), Marius D'Amboise (Universidad de Montreal), James F. Haw (Universidad de Carolina del Sur), Dale D. Russell (Universidad del Estado de Boise) y Marcin Majda (Universidad de California, Berkeley). Revisaron partes de la sexta edición Jack Watson (Universidad del Estado de Michigan), David L. Séller (Universidad del Estado de California, Fresno), James K. Hardly (Universidad de Akron), Kenneth H. Brown (Univesidad de Rutgers), Albert C. Censullo (Politécnica de la Universidad del Estado de California, San Luis Obispo), Virginia Indivero (Colegio Universitario de Swarhmore), Gary L.Long (Tecnológico de Virginia), David Miller (Universidad del Estado de California, Northridge), Truis Smith-Palmer (Universidad de San Francisco Xavier, Canada), Trupti Guham (Colegio Universitario de Connecticut), Brian Tissue (Tecnológico de Virginia) y Ali Bazzi (Universidad de Michigan, Dearborn). Estoy especialmente agradecido a O. David Sparkman por su minuciosa crítica al nuevo capítulo sobre espectrometría de masas y por el buen humor mostrado en su curso de espectrometría de masas.

Índice abreviado

Índice analítico

Experimentos

Los experimentos se encuentran en la página web www.whfreeman.com/qca

Temas de hojas de cálculo

Notas y referencias NR1

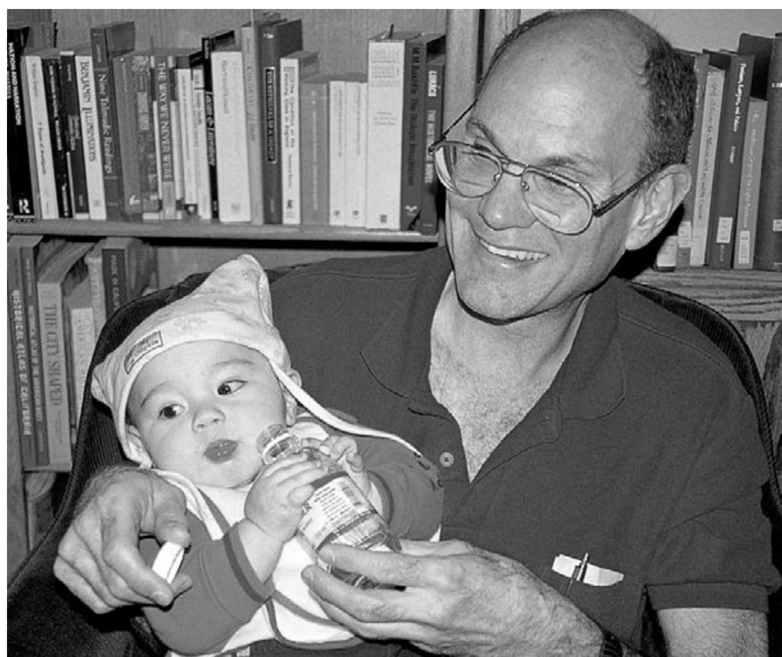
Glosario GL1

Apéndices AP1

Soluciones a los ejercicios S1

Respuestas a los problemas P1

Índice I1



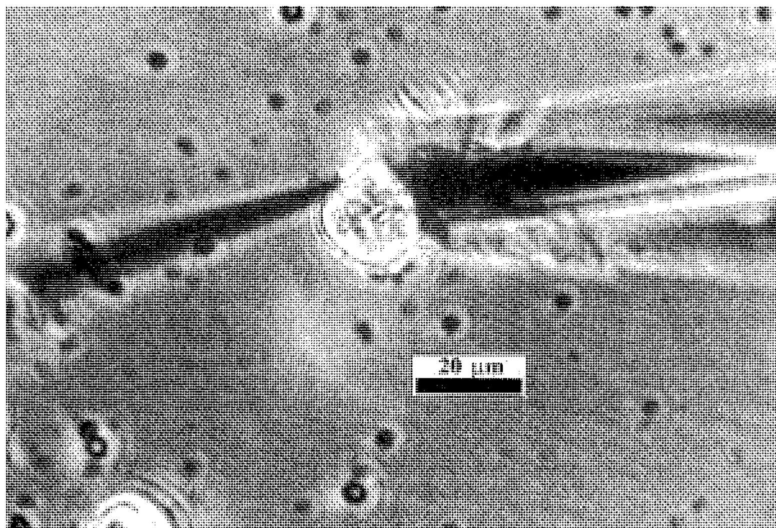
Dan y su nieto Arthur discuten sobre las disoluciones acuosas.

Análisis químico cuantitativo

El proceso analítico

0

El papel central de la Química analítica



Microfotografía que muestra dos electrodos tocando una célula adrenal. Los electrodos miden la cantidad de epinefrina que libera la célula cuando se estimula con nicotina. El segmento indica una longitud de 20 micrómetros (20×10^{-6} m), que equivale a 1/50 mm). [Fotografía cedida por R. M. Wightman, Universidad de Carolina del Norte.]

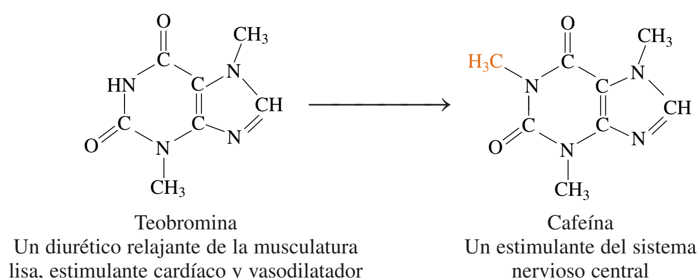
Muchos de los avances de la Medicina y la Biología no hubieran sido posibles sin las técnicas desarrolladas por los químicos analíticos. Y al revés, algunas de las herramientas más importantes de la Química analítica las introdujeron biólogos que estudiaban problemas bioquímicos. Por ejemplo, la cromatografía fue descubierta por el botánico M. S. Tswett en 1903 para estudiar los pigmentos vegetales. El electrodo para medir oxígeno fue inventado por el médico L. C. Clarke, hijo, en 1954. El término «pH» fue acuñado por el enzimólogo S. P. L. Sorensen en 1909.

La microfotografía de esta página es un ejemplo de la estrecha relación que existe entre la Química y la Biología. Muestra dos electrodos de fibra de carbón tocando una sola célula de glándula adrenal, que está localizada cerca de nuestros riñones. La actividad muscular provoca que estas glándulas segreguen la hormona epinefrina (también llamada adrenalina), que a su vez estimula la secreción de azúcar en las células musculares. La epinefrina favorece además la utilización de grasa, eleva la presión sanguínea y el ritmo cardíaco, e incrementa la conciencia mental. Si se estimula con nicotina (la sustancia activa del tabaco), se libera epinefrina en forma de pequeños paquetes que pueden medirse por reacciones electroquímicas (ganancia o pérdida de electrones) en los electrodos. Contando el número de electrones que circulan entre los electrodos se pueden contar las moléculas de epinefrina que ha liberado la célula.

El chocolate ha sido la salvación de muchos estudiantes durante las largas noches que preceden a los exámenes. Mi tableta favorita de chocolate, preparada con un 33% de grasa y un 47% de azúcar, me suministra energía para subir las montañas de Sierra Nevada en California. Además de su alto contenido energético, el chocolate aporta el impacto de la cafeína, un estimulante, y de su precursor bioquímico, la teobromina.



El chocolate es excelente para tomarlo; pero no es muy fácil de analizar. [W. H. Freeman foto de K. Bendo.]



Teobromina
Un diurético relajante de la musculatura lisa, estimulante cardíaco y vasodilatador

Cafeína
Un estimulante del sistema nervioso central

Un *diurético* hace orinar.
Un *vasodilatador* dilata los vasos sanguíneos.

Un exceso de cafeína es perjudicial para muchos, y algunos ni siquiera la toleran en pequeñas cantidades. ¿Cuánta cafeína hay en una tableta de chocolate? ¿Qué tiene más cafeína: el chocolate, el café o las bebidas refrescantes? En el Colegio Universitario de Bates, de Maine, el profesor Tom Wenzel enseña a sus estudiantes a resolver problemas químicos mediante cuestiones como éstas.[1]

Pero, *¿cómo* se determina el contenido en cafeína de una tableta de chocolate?

Las notas y las referencias se dan al final del libro.

En esta versión española, las notas de los traductores se indican [NT] en el texto y se escriben al margen.

0.1 La función de los químicos analíticos

Para resolver un problema como el que se ha planteado sobre la cafeína, se empieza consultando en la biblioteca, mediante una búsqueda por ordenador, qué métodos existen para analizar cafeína en chocolate. A través del *Chemical Abstracts,* usando «cafeína» y «chocolate» como palabras clave, se pueden descubrir numerosos artículos en revistas de Química. En uno de ellos, titulado «Determinación de teobromina y cafeína en productos del cacao y chocolate por Cromatografía de líquidos de alta presión (HPLC)»,[2] se describe un procedimiento adecuado para el equipamiento que se suele disponer en un laboratorio.[3]

Los *Chemical Abstracts* es la fuente más completa para localizar artículos publicados en revistas de Química.

Muestreo

El primer paso en cualquier análisis químico es conseguir una muestra representativa de lo que se quiere medir, y a este proceso se le llama **muestreo**. ¿Son todos los chocolates iguales? Evidentemente, no. Si compramos chocolate en la tienda de al lado y analizamos diversas porciones, para poder hacer un afirmación general sobre el contenido de «cafeína en el chocolate», necesitaríamos analizar varios chocolates de diferentes fabricantes. Y además necesitaríamos medir varias muestras de cada tipo para poder determinar la cantidad de cafeína en cada clase de chocolate.

Los términos en **negrita** se deben aprender. Figuran al final del capítulo y en el Glosario al final del libro. Las palabras en *cursiva* son menos importantes, pero muchas de sus definiciones también están en el Glosario.

Una barrita de chocolate puro es un material bastante **homogéneo**; es decir: su composición es la misma en todas sus partes. Se puede suponer razonablemente que el contenido en cafeína de un trozo de un extremo de la barra es el mismo que el de otro extremo. Un chocolate con nueces de macadamia es un ejemplo de material **heterogéneo**, es decir un material cuya composición varía de un lugar a otro. La nuez es diferente del chocolate. Para tomar una muestra de un material heterogéneo hay que usar una estrategia diferente de la que se usa con materiales homogéneos. Necesitaríamos conocer el contenido medio de chocolate y de nueces en el dulce, así como el contenido medio de cafeína en el chocolate (si tiene) y en las nueces de macadamia (si tienen). Sólo entonces podríamos hacer una afirmación sobre el contenido medio de cafeína en el chocolate con nueces de macadamia.

Homogéneo: igual en cualquier porción que se tome.

Heterogéneo: difiere de una porción a otra.

Preparación de la muestra

Si se analiza el chocolate de una barrita, el primer paso del procedimiento consiste en pesar una cantidad de chocolate y eliminar la grasa extrayéndola con un disolvente hidrocarbonado. Es preciso eliminar la grasa porque interfiere en un paso ulterior del análisis (la cromatografía). Desgraciadamente, si se agita un trozo de chocolate con un disolvente, la extracción no es muy efectiva, porque el disolvente no penetra en el interior del chocolate. Por eso, lo razonable es trocear el chocolate en pequeños trozos y colocarlos en un mortero provisto de maza (figura 0.1) para triturar el sólido en pequeños fragmentos.

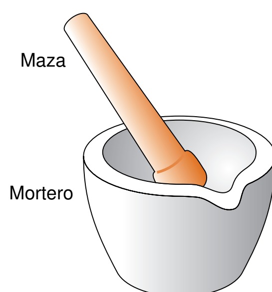


Figura 0.1 Mortero de cerámica y maza utilizados para pulverizar sólidos.

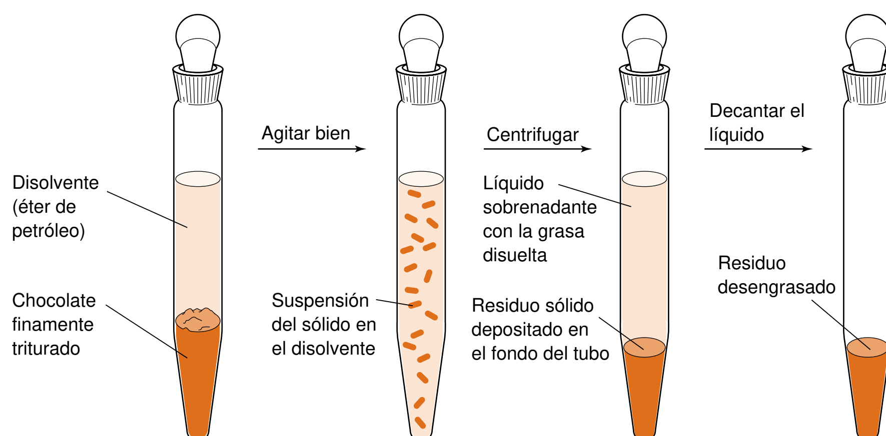


Figura 0.2 Extracción de la grasa del chocolate para obtener un residuo sólido desengrasado, apto para el análisis.

Ahora bien, este sólido es demasiado blando y pastoso para que pueda ser triturado. Lo que se puede hacer es meter el mortero y su maza junto con los trozos de chocolate en un congelador. Una vez congelado, el chocolate se vuelve quebradizo y puede triturarse. A continuación se colocan las partículas de chocolate en un tubo de centrífuga, previamente tarado, de 15 mililitros (mL) y se pesa.

La figura 0.2 describe la sucesión de pasos del procedimiento experimental. Se añade al tubo una porción de 10 mL de disolvente orgánico (éter de petróleo), y se cierra el tubo con un tapón. Se agita el tubo vigorosamente para disolver la grasa del chocolate. La cafeína y la teobromina son insolubles en este disolvente. Al hacer girar la suspensión en la centrífuga las pequeñas partículas de chocolate se depositan en el fondo del tubo. El líquido clarificado que contiene la grasa disuelta se puede **decantar** (verter) y desecharse. La extracción con nuevas porciones de disolvente se repite dos veces más para asegurar la eliminación completa de la grasa en el chocolate. Finalmente, el disolvente que pueda quedar en el chocolate se elimina calentando el tubo de centrífuga en un vaso con agua hirviendo. Pesando el tubo de centrífuga más su contenido del residuo de chocolate desengrasado, se puede calcular la masa del residuo de chocolate por diferencia con la masa conocida del tubo vacío.

Las sustancias que se determinan —cafeína y teobromina en este caso— se llaman **analitos**. El siguiente paso en el procedimiento de preparación de la muestra es la **transferencia cuantitativa** (completa) del chocolate desengrasado a un matraz Erlenmeyer, y la disolución de los analitos en agua para proceder al análisis químico. Si no se pasase todo el residuo del tubo al matraz, el análisis final sería erróneo, porque no estaría presente todo el analito. Para hacer una transferencia cuantitativa se añaden unos pocos mililitros de agua pura al tubo de centrífuga y se agita, mientras se calienta para disolver todo el chocolate posible. La **suspensión** del sólido en el líquido se pasa del tubo a un matraz de 50 mL. Se repite el procedimiento varias veces, con varias porciones de agua para asegurar que pasa al matraz hasta la última partícula de chocolate del tubo de centrífuga.

Para completar la disolución en agua de los analitos que hay en el residuo de chocolate, se añade agua hasta un volumen de aproximadamente 30 mL. Se calienta el matraz y su contenido en un baño de agua hirviendo para extraer toda la cafeína y teobromina del chocolate. Para calcular después la cantidad de analito es preciso conocer exactamente la masa total de disolvente (agua). Para eso, puesto que se conoce la masa del residuo de chocolate que había en el tubo de centrífuga, basta haber medido previamente la masa del matraz Erlenmeyer vacío y añadir el agua al matraz una vez frío gota a gota hasta una masa exactamente medida (unos 33 g en este caso). Más tarde se compara la disolución desconocida así preparada con disoluciones de concentración conocida de analito.

A una disolución de cualquier sustancia en agua se le llama disolución **acuosa**.

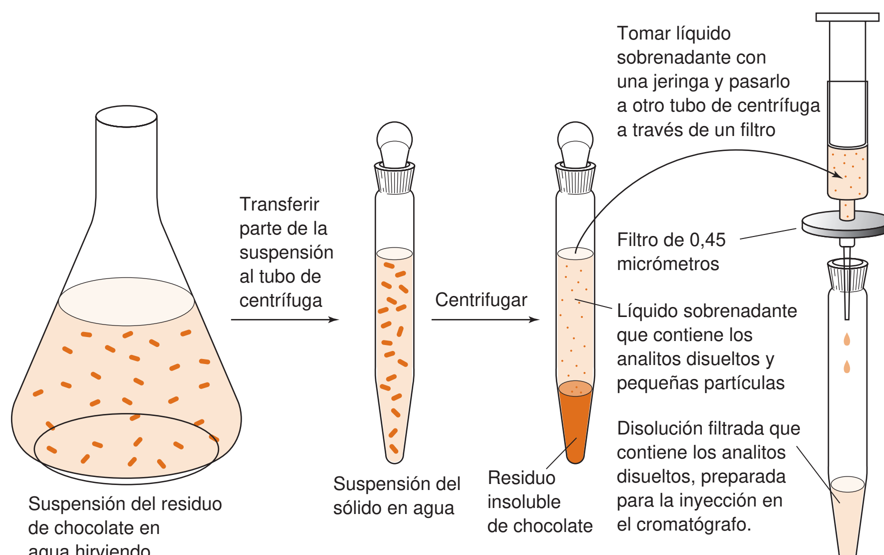


Figura 0.3 Centrifugación y filtración para separar un residuo sólido interferente de la disolución acuosa de los analitos.

Antes de inyectar la disolución desconocida en un cromatógrafo para hacer el análisis químico, se tiene que purificar aún más la muestra (figura 0.3). La suspensión de chocolate en agua contiene pequeñas partículas sólidas que obturarían con seguridad la columna de cromatografía, que es cara, y la estropearían. Por tanto, se pasa una porción de la suspensión a un tubo de centrífuga, y se centrifuga la mezcla para depositar en el fondo del tubo la mayor parte del sólido. El **líquido sobrenadante** (el líquido que queda sobre el sólido depositado), que resulta turbio y oscuro, se filtra a través de una membrana de tamaño de poro 0,45 micrómetros ($0{,}45 \times 10^{-6}$ metros) con objeto de intentar eliminar las partículas de sólido más diminutas.

Las muestras reales son difíciles de tratar.

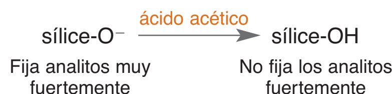
Es muy importante evitar que se inyecten sólidos en la columna del cromatógrafo; pero el líquido oscuro todavía está turbio. Es preciso, pues, repetir la centrifugación y filtración varias veces más. En cada ciclo, el líquido sobrenadante se filtra y centrifuga haciéndose cada vez un poco más claro. Puede ser que el líquido no acabe de quedar completamente claro, y que al dejarlo en reposo vuelva a formarse algo de precipitado en la disolución filtrada, si transcurre el tiempo suficiente.

El procedimiento tedioso descrito hasta ahora se llama **preparación de muestra**; es decir, transformación de la muestra en un estado adecuado para el análisis. En este caso se tiene que eliminar la grasa del chocolate, extraer en agua los analitos y separar los sólidos de la suspensión acuosa.

El análisis químico

Para llevar a cabo el análisis, el siguiente paso es inyectar la disolución en la columna del cromatógrafo, para separar los componentes de la mezcla y medir la cantidad de cada analito. La columna de la figura 0.4a está rellena con finas partículas de sílice (SiO_2), cuya superficie está cubierta con moléculas de hidrocarburo unidas por enlaces covalentes a la sílice. Se inyectan unos 20 microlitros ($20{,}0 \times 10^{-6}$ litros) de la disolución del extracto de chocolate en la columna, y se eluye a una velocidad de 1,0 mL por minuto con una disolución preparada mezclando 79 mL de agua, 20 mL de metanol y 1 mL de ácido acético. En el hidrocarburo de la superficie de la sílice es más soluble la cafeína que la teobromina, por consiguiente la cafeína «se une» a las partículas de la sílice con más fuerza que la teobromina. Dado que los dos analitos son arrastrados a través de la columna por la corriente del disolvente, la teobromina sale antes que la cafeína, porque no se une tan fuertemente como la cafeína a las partículas de sílice modificada (figura 0.4b).

En una cromatografía el disolvente se elige de una manera sistemática mediante el procedimiento de «prueba y error» descrito en el capítulo 25. La función del ácido acético es reaccionar con los átomos de oxígeno cargados negativamente que están en la superficie de la sílice, ya que si no se neutralizaran retendrían fuertemente una pequeña fracción de la cafeína y teobromina.



En la figura 0.5 sólo se observan las sustancias que absorben radiación UV a una longitud de onda de 254 nanometros (nm). Con mucho, los componentes más importantes del extracto acuoso son azúcares, pero no se detectan en este análisis.

Los analitos se detectan a la salida de la columna por su capacidad de absorber radiación UV. A medida que sale de la columna cada compuesto absorbe la radiación emitida por la lámpara de la figura 0.4a, disminuyendo así la radiación que llega al detector. La representación gráfica de la respuesta del detector frente al tiempo de la figura 0.5 se llama un *cromatograma*. Los picos mayores del cromatograma son de teobromina y de

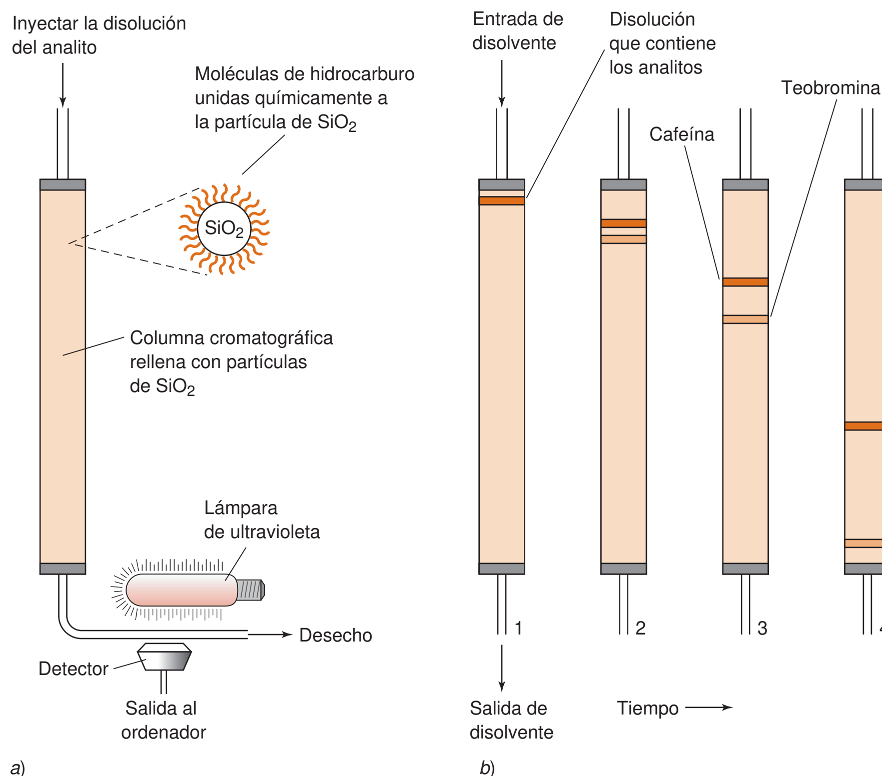


Figura 0.4 Fundamento de la cromatografía líquida. *a*) Cromatografía con un detector de ultravioleta (UV), para detectar los analitos a la salida de la columna. *b*) Separación de cafeína y teobromina por cromatografía. La cafeína es más soluble que la teobromina en la capa de hidrocarburo que recubre las partículas de la columna. Por tanto la cafeína se retiene más fuertemente y pasa con más lentitud que la teobromina a través de la columna.

cafeína; los picos más pequeños corresponden a otros componentes del extracto acuoso del chocolate.

El cromatograma solo no nos dice qué compuestos hay en la muestra. Si no conociéramos de antemano lo que esperamos, necesitaríamos un gran esfuerzo para identificar los picos del cromatograma. Una manera de identificar los picos individuales es medir las características espectrales a medida que emergen de la columna. Otra manera es añadir una muestra auténtica de cafeína o teobromina a la muestra desconocida y ver si alguno de los picos aumenta de tamaño.

La identificación de lo que es una muestra desconocida se llama **análisis cualitativo**. Y la determinación de la cantidad que hay presente, **análisis cuantitativo**. La mayor parte de este libro trata del análisis cuantitativo.

En la figura 0.5 el *área* debajo de un pico es proporcional a la cantidad del componente que pasa por el detector. La mejor manera de medir el área es con un ordenador que reciba la salida del detector durante el proceso cromatográfico. Cuando no se dispone de ordenador en el cromatógrafo, se puede medir la *altura* de cada pico.

Curvas de calibrado

En general, dos analitos de igual concentración dan diferentes respuestas del detector en una cromatografía. Por consiguiente, la respuesta del detector debe medirse frente a concentraciones conocidas de cada analito. La gráfica que representa la respuesta del detector en función de la concentración del analito se llama **curva de calibrado** o *curva estándar*. Para construir una curva de calibrado se preparan **disoluciones estándar**, de concentraciones conocidas de teobromina o cafeína puras, se inyectan en la columna y se miden las alturas de los picos que resultan. La figura 0.6 es un cromatograma de una de las disoluciones

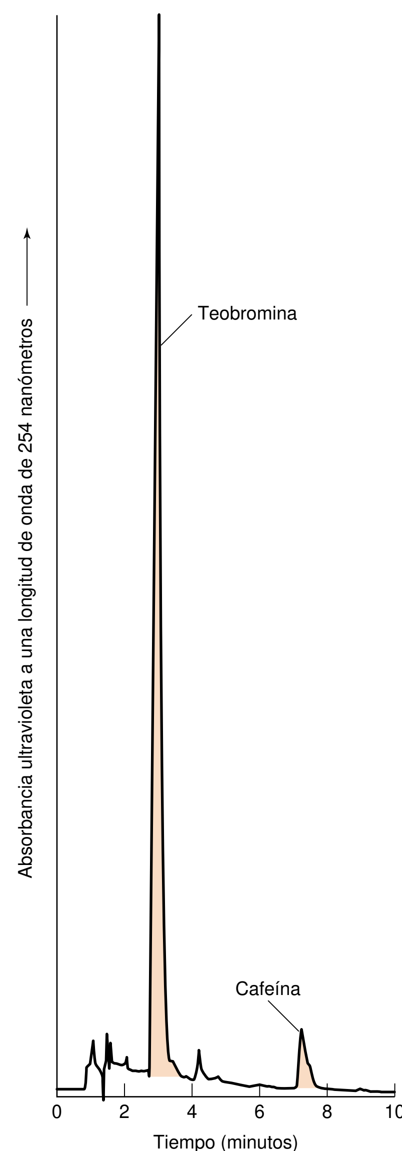


Figura 0.5 Cromatograma de 20,0 microlitros de un extracto de chocolate negro. La columna, de 4,6 mm de diámetro por 150 mm de longitud, y rellena con partículas de Hypersil ODS de 5 micras, se eluye (se lava) con una mezcla agua:metanol:ácido acético (79:20:1 en volumen) a una velocidad de 1,0 mL/min.

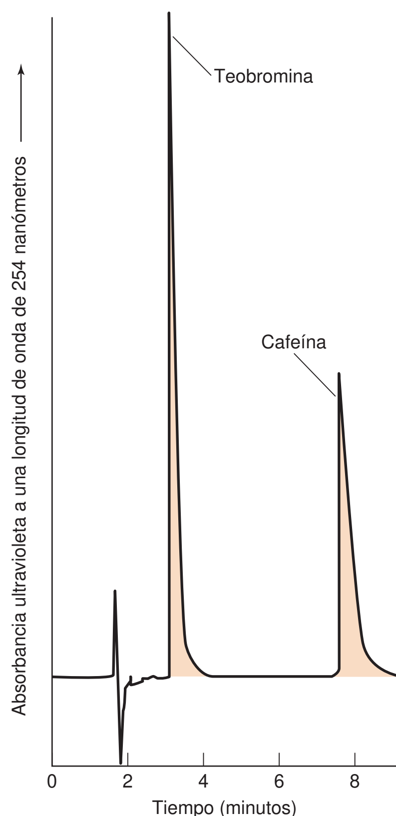


Figura 0.6 Cromatograma de 20 microlitros de una disolución estándar que contiene 50,0 microgramos de teobromina y 50,0 migrogramos de cafeína por gramo de disolución.

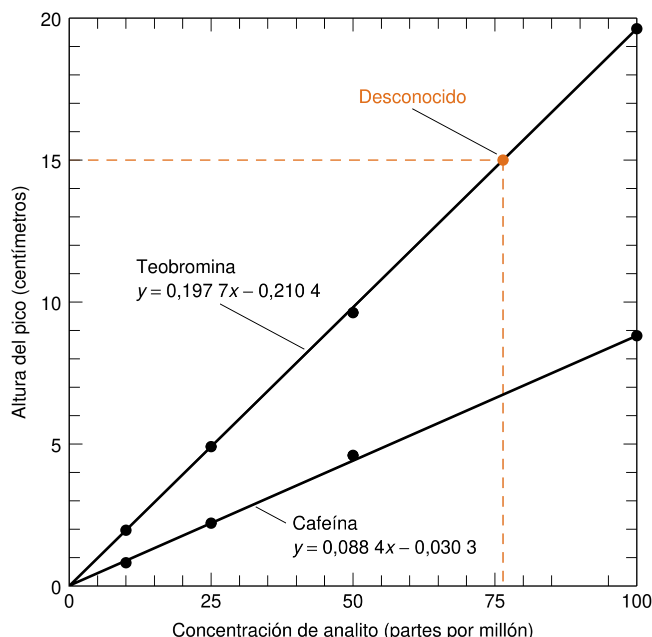


Figura 0.7 Curvas de calibrado, que representan las alturas de pico observadas para distintas concentraciones conocidas de los compuestos puros. Una parte por millón (ppm) es un microgramo de analito por gramo de disolución. Las ecuaciones de las rectas trazadas con los datos experimentales se determinan por el método de los mínimos cuadrados descrito en el capítulo 5.

estándar, y la figura 0.7 muestra las curvas de calibrado cuando se inyectan disoluciones que contienen 10,0, 25,0, 50,0 ó 100,0 microgramos de cada analito por g de disolución.

Las rectas trazadas a través de los puntos experimentales del calibrado pueden usarse luego para hallar las concentraciones de teobromina y cafeína en una muestra desconocida. Por ejemplo, la figura 0.7 muestra que si la altura del pico observado de teobromina en una disolución desconocida es 15,0 cm, la concentración de la disolución es 36,9 microgramos por gramo.

Interpretación de resultados

Una vez conocido el contenido de analito en el extracto acuoso del chocolate se puede calcular la cantidad de teobromina y de cafeína que hay en el chocolate de partida. En la tabla 0.1 se muestran los contenidos de cafeína y teobromina en chocolate negro y blanco. Las cantidades encontradas en chocolates blancos son sólo de alrededor de un 2% de las encontradas en los negros.

La tabla da también la *desviación estándar* de 3 medidas replicadas por cada muestra. La desviación estándar, que se trata en el capítulo 4, es una medida de la reproducibilidad de los resultados. La desviación estándar debe compararse con el valor medio al que se aplica. Si tres muestras tienen resultados idénticos, la desviación estándar sería 0. Si la desviación estándar fuera muy grande, entonces los resultados no serían muy reproducibles.

Tabla 0.1 **Análisis de chocolate negro y blanco**

	Gramos de analito por 100 gramos de chocolate	
Analito	**Chocolate negro**	**Chocolate blanco**
Teobromina	0,392 ± 0,002	0,010 ± 0,007
Cafeína	0,050 ± 0,003	0,000 9 ± 0,001 4

Las incertidumbres son la *desviación estándar* de tres inyecciones repetidas de cada extracto.

Tabla 0.2 Contenido de cafeína en bebidas y alimentos

Alimento	Cafeína (mg por consumición)	Cantidad (onzas[a]) de una consumición
Café normal	106–164	5
Café descafeinado	2–5	5
Té	21–50	5
Batido de cacao	2–8	6
Chocolate puro	35	1
Chocolate dulce	20	1
Chocolate con leche	6	1
Refrescos con cafeína	36–57	12

[a]. 1 onza = 28,35 gramos.

FUENTE: Tea Association (http: www.chinamist.com/caffeine.htm).

Para la teobromina en el chocolate negro, la desviación estándar (0,002) es menor que el 1% de la media (0,392), y por tanto decimos que la medida es muy reproducible. Para la teobromina en el chocolate blanco, la desviación estándar (0,007) es casi tan grande como la media (0,010), y por tanto la medida no es muy reproducible.

El arduo camino seguido para obtener resultados analíticos fiables no constituye todavía el final del proceso. El cometido de un análisis siempre es llegar a cierta interpretación o tomar una decisión. Las preguntas que se hicieron al principio del capítulo eran «¿Cuánta cafeína hay en una tableta de chocolate?» y «¿Qué tiene más cafeína: el cocolate, el café o las bebidas refrescantes?» Después de todo este trabajo analítico sólo se conoce el contenido de cafeína de *una* tableta de chocolate, la que se ha analizado. Exigiría mucho trabajo tomar muestras de muchas tabletas de chocolates del mismo tipo y de muchos tipos de chocolate para llegar a una conclusión más general. La tabla 0.2 compara los resultados de diferentes formas de análisis de diferentes procedencias de cafeína. Una lata de refresco o una taza de té contiene menos de la mitad de cafeína que la que contiene una taza de café. El chocolate contiene aún menos cafeína, pero un excursionista hambriento que se pusiera a comer chocolate podría tener un susto.

0.2 Pasos generales de un análisis químico

El proceso analítico de ordinario comienza con una cuestión que no se expresa en términos de un análisis químico. La cuestión podría ser: «¿Pasa a nuestros alimentos el plomo que hay en la gasolina?» o «¿Reduce la contaminación ambiental el control de las emisiones de los automóviles?». Un científico traslada estas cuestiones a la necesidad de hacer unas medidas concretas. Un químico analítico debe escoger o inventar un procedimiento para realizar estas medidas.

Cuando se acaba el análisis, el analista debe transformar los resultados en términos que puedan ser entendidos por otros, a poder ser por todos. El rasgo más importante de cualquier resultado son sus limitaciones. ¿Qué incertidumbre estadística tienen los resultados dados? Si se toman muestras de diferente manera, ¿se obtendrían los mismos resultados? Si se encuentra una pequeña cantidad (*traza*) de analito en una muestra, ¿pertenece realmente a la muestra o ésta está contaminada? Una vez que todas las partes interesadas entienden los resultados y sus limitaciones, se pueden sacar conclusiones y tomar decisiones.

Un proceso analítico se puede resumir en los siguientes pasos generales:

Formular la cuestión — Convertir las cuestiones generales en cuestiones específicas que se puedan responder mediante medidas químicas.

Seleccionar los procedimientos analíticos — Buscar en la bibliografía procedimientos apropiados o, si es necesario, poner a punto procedimientos originales para hacer las medidas requeridas.

Muestreo — *Muestreo* es el proceso de selección de una muestra representativa de lo que se quiere analizar. El recuadro 0.1 da algunas ideas del modo de hacerlo. Si se empieza con una muestra mal elegida, o si

la muestra cambia desde que se recoge hasta cuando se hace el análisis, los resultados dejan de ser significativos.

Preparación de muestra

La preparación de muestra es el proceso destinado a convertir la muestra representativa en una forma adecuada para el análisis químico, lo que normalmente significa disolver la muestra. Las muestras con una concentración baja de analito pueden necesitar que se las concentre antes del análisis. Puede ser necesario eliminar o enmascarar las especies que interfieren en el análisis. Para analizar una tableta de chocolate, la preparación de la muestra comprende la eliminación de la grasa y la disolución de los componentes que se desea determinar (analitos). La razón de por qué se tiene que eliminar la grasa es que ésta interferiría en la cromatografía.

Los químicos utilizan el término **especie** para referirse a cualquier sustancia química de interés. Se presenta una **interferencia** cuando una especie distinta del analito aumenta o disminuye la respuesta del método analítico y hace creer que hay más o menos analito del que realmente hay. **Enmascaramiento** es la transformación de una especie interferente en otra que no es detectada. Por ejemplo, el Ca^{2+} en el agua de un lago se puede determinar con un reactivo llamado EDTA. El Al^{3+} interfiere en este análisis, porque también reacciona con EDTA. El Al^{3+} se puede enmascarar tratando la muestra con exceso de F^-, que forma el complejo AlF_6^{3-} que no reacciona con EDTA.

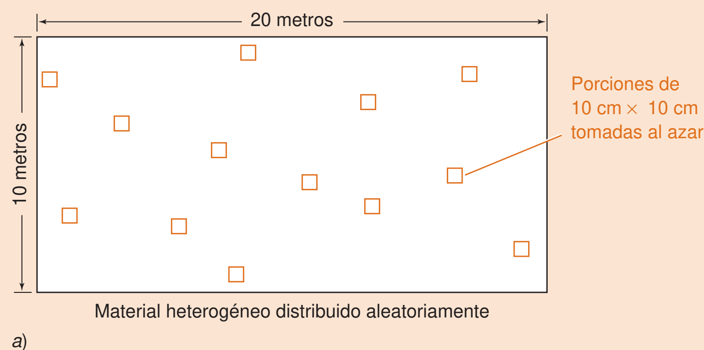
Análisis

Medir la concentración del analito en varias **alícuotas** idénticas. La finalidad de las *medidas replicadas* (medidas repetidas) es establecer la variabilidad (incertidumbre) del análisis y evitar el riesgo de un error grave si se hiciera el análisis de una única alícuota. *La incertidumbre de una medida es tan importante como la medida misma,* porque nos indica la fiabilidad de la medida. En caso necesario, hay que aplicar métodos analíticos diferentes a muestras parecidas, para asegurarse de que todos los métodos dan el mismo resultado y que la elección del método analítico no afecta al resultado. También se puede preparar y analizar diferentes muestras

Recuadro 0.1 Preparación de una muestra representativa

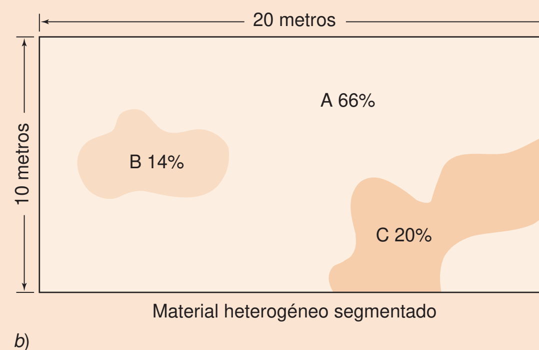
Un **material heterogéneo distribuido aleatoriamente** tiene diferencias en su composición que se distribuyen aleatoriamente y en una escala muy pequeña (en porciones pequeñas). Cuando se recoge una porción de este material para el análisis, se obtiene alguna de las diferentes composiciones que existen. Para preparar una muestra representativa de un material heterogéneo, primero se puede dividir visualmente el material en zonas. Se forma una **muestra aleatoria** tomando el número deseado de porciones de esas zonas tomadas al azar. Si se quiere medir el contenido en magnesio del césped de la parcela (a) de 10 × 20 metros, se podría dividir la parcela en 20 000 pequeñas zonas de 10 cm de lado. Después de asignar a cada zona un número, se podrían tomar 100 números al azar del 1 al 20 000 usando un programa de ordenador. A continuación se recogería el césped de cada una de esas 100 zonas y se mezclarían para formar una muestra bruta representativa destinada al análisis.

En el caso de **materiales heterogéneos segmentados o segregados** (en los que grandes regiones tienen composiciones diferentes), se ha de preparar una **muestra compuesta**. Por ejemplo, la parcela de la figura (b) tiene 3 tipos diferentes de césped, marcados en las regiones A, B y C. Se puede trazar un mapa de la parcela en una cuadrícula, y medir el área de cada región. En este caso la región A tiene un 66% del área total. La región B un 14%, y la región C un 20%. Para construir una muestra bruta representativa de este material segmentado se tomarían 66 porciones de la región A, 14 de la región B y 20 de la región C. Esto se podría hacer determinando números aleatorios del 1 al 20 000 y seleccionando las zonas hasta el número deseado de porciones de cada región.



Material heterogéneo distribuido aleatoriamente

a)



Material heterogéneo segmentado

b)

brutas, para ver qué variaciones se presentan en función del procedimiento de muestreo.

Informe e interpretación — Escribir un informe completo, que indique claramente los resultados y sus limitaciones concretas. El informe puede estar dirigido a un especialista (como el director del laboratorio), o para el público en general (como puede ser la madre del analista). Hay que asegurarse de que el informe es apropiado para el destinatario previsto.

Sacar conclusiones — Una vez que se ha escrito el informe, el analista puede o no estar implicado en lo que se vaya a hacer con su información, como modificar la materia prima de una factoría o crear nuevas leyes para la regulación de aditivos en alimentos. Cuanto más claro se escriba un informe, menos probable es que lo malinterpreten los que lo usen. El analista debe al menos tener la responsabilidad de asegurar que las conclusiones que se saquen de sus datos sean coherentes con los mismos.

La mayor parte de este libro trata de la medida de las concentraciones químicas en alícuotas homogéneas de una muestra desconocida. El análisis no tiene significado a menos que la muestra sea adecuada, que se tomen medidas para asegurar la fiabilidad del método analítico y que se comuniquen los resultados de una forma clara y completa. Los capítulos 28 y 29 tratan con cierto detalle del muestreo y de la garantía de calidad. El análisis químico sólo es una fase intermedia de un proceso que empieza con una cuestión y termina con una conclusión.

Términos importantes

Todos estos términos aparecen en **negrita** en el texto y se definen en el Glosario.

Acuoso	Decantar	Interferencia	Muestra aleatoria
Alícuota	Disolución estándar	Líquido sobrenadante	Muestra compuesta
Análisis cualitativo	Enmascaramiento	Material heterogéneo ditribuido aleatoriamente	Muestreo
Análisis cuantitativo	Especie	Material heterogéneo segmentado	Preparación de muestra
Analito	Heterogéneo		Suspensión
Curva de calibrado	Homogéneo		Transferencia cuantitativa

Problemas

En el libro *Solutions Manual* se explican las soluciones de todos los problemas. Al final de este libro se dan los resultados numéricos escuetos.

0.1. ¿Qué diferencia hay entre análisis *cualitativo* y *cuantitativo*?

0.2. Enumerar los pasos de un análisis químico.

0.3. ¿Qué significa *enmascarar* una especie interferente?

0.4. ¿Qué finalidad tiene una curva de calibrado?

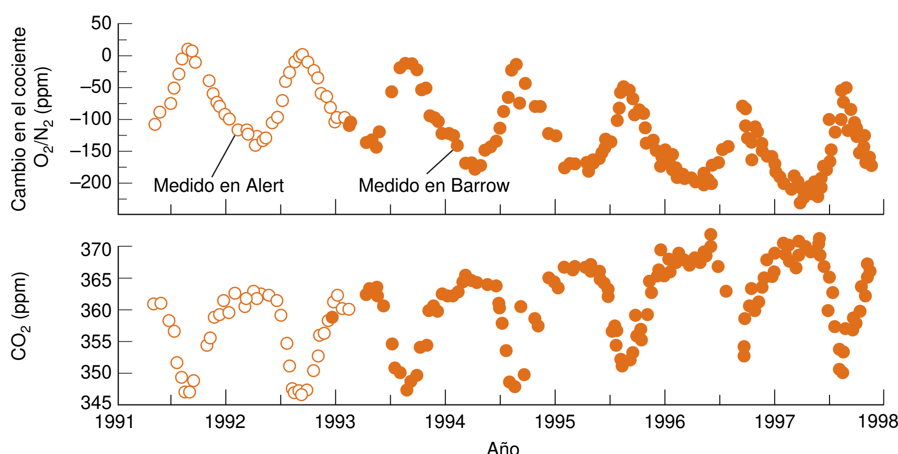
0.5. ***a***) ¿Qué diferencia hay entre un material homogéneo y otro heterogéneo?
b) Después de leer el recuadro 0.1, explique la diferencia que existe entre un material heterogéneo segmentado y un material heterogéneo aleatorio.
c) ¿Cómo se prepararía una muestra representativa de cada uno de estos materiales?

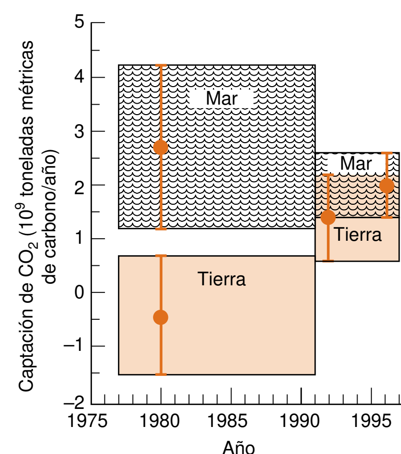
0.6. El contenido en yoduro (I^-) de un agua mineral comercial se midió por dos métodos que dieron resultados muy diferentes.[4] Por el método A se encontró 0,23 miligramos de I^- por litro (mg/L), y por el método B, 0,009 mg/L. Al añadir Mn^{2+} al agua, el contenido de I^- hallado por el método A aumentaba a medida que se añadía más Mn^{2+}, mientras que el hallado por el método B no variaba. ¿Qué término importante describe lo que se observa en estas medidas?

Medidas

1

Análisis químico en la ciencia del medio ambiente





a) Concentración atmosférica de CO_2 y cambios en el cociente O_2/N_2 medido en dos estaciones árticas de muestreo. Las dos cantidades se expresan en partes por millón, que se define en la página 16. b) Captación estimada de CO_2 por la tierra y el océano durante los periodos 1977-1991 y 1991-1997. [Datos de O_2/N_2 con autorización de M. Batlle y R. Keeling de la referencia 1. Análisis de CO_2 por NOAA/CMDL.]

El aumento de la concentración atmosférica del dióxido de carbono producido por la combustión de combustibles fósiles puede aumentar la temperatura de la Tierra y cambiar su clima en un proceso que se llama efecto invernadero (recuadro 20.1). Para predecir cómo evolucionará el efecto invernadero es necesario conocer la cantidad de CO_2 que captan los océanos y la tierra (principalmente las plantas).

Se puede estimar la cantidad de CO_2 que captan y desprenden la tierra firme y los océanos midiendo la relación atmosférica O_2/N_2, la concentración del CO_2 en el aire y la relación de isótopos $^{13}C/^{12}C$ en CO_2.[1] En el gráfico se dan algunas datos de O_2/N_2 y CO_2 en la atmósfera. Cada verano, la relación O_2/N_2 alcanza un pico en el hemisferio norte, mientras que el CO_2 baja a un mínimo a causa de la biología oceánica. Esas medidas indican que desde 1977 a 1991 el océano captó más CO_2 [$(2,7 \pm 1,5) \times 10^9$ toneladas métricas de carbono/año] que las plantas de la tierra [$(-0,4 \pm 1,1) \times 10^9$ toneladas métricas de carbono/año]. Desde 1991 a 1997 tanto el océano como la tierra experimentaron aproximadamente las mismas tasas de CO_2 [$(2,0 \pm 0,6)$ frente a $(1,4 \pm 0,9) \times 10^9$ toneladas/año]. El aumento de captación de CO_2 por la tierra en 1991-1997 refleja los cambios ambientales a gran escala que aún hay que explicar.

Las medidas químicas relacionadas con el CO_2 son la consecuencia de diversos procesos, como son la combustión, respiración y disminución de biomasa por consumo de O_2, con la consiguiente disminución del cociente O_2/N_2 en la atmósfera (porque N_2 es constante). La fotosíntesis libera O_2 y consume CO_2. La combustión, respiración y destrucción de biomasa liberan CO_2. La captación de CO_2 por el océano no afecta al cociente O_2/N_2 atmosférico, de manera que los cambios en O_2/N_2 son una medida del almacenamiento de carbono terrestre. El carbono consta de un 98,9% de ^{12}C y un 1,1% de ^{13}C. Los combustibles fósiles son algo más ricos en ^{12}C, de manera que su combustión disminuye el cociente $^{13}C/^{12}C$ atmosférico. La fotosíntesis consume $^{12}CO_2$ más rápidamente que $^{13}CO_2$ y por tanto aumenta el cociente $^{13}C/^{12}C$ atmosférico.

Visto en su conjunto el proceso analítico en el capítulo 0, conviene comentar algunos asuntos generales que hay que tener presente en el laboratorio, como son las unidades de medida, las expresiones de concentración química, la preparación de disoluciones de reactivos y la estequiometría de las reacciones químicas.

1.1 Unidades SI

El **sistema SI** de medidas, usado por los científicos en todo el mundo proviene de su nombre en francés, *Système International d´Unités.* Las *unidades fundamentales (*unidades básicas), de las cuales derivan todas las demás, se definen en la tabla 1.1. Los estándares de longitud, masa y tiempo son el *metro* (m), el *kilogramo* (kg) y el *segundo* (s), respectivamente. La temperatura se mide en *kelvins* (K), la cantidad de sustancia en *moles* (mol) y la corriente eléctrica en *amperios* (A).

La tabla 1.2 contiene otras magnitudes que se definen en términos de las fundamentales. Por ejemplo, la fuerza se mide en *newtons* (N), la presión en *pascales* (Pa) y la energía en *julios* o *joules* (J), cada una de las cuales se expresa en términos de las unidades fundamentales de longitud, tiempo y masa.

Para facilitar la lectura de los números se puede dejar un espacio libre después de cada tres dígitos a ambos lados de la coma decimal. No se utilizan puntos para separar los millares porque en muchas partes del mundo y en calculadoras y ordenadores se utiliza el punto decimal en lugar de la coma. Dos ejemplos:

velocidad de la luz: 299 792 458 m/s

número de Avogadro:
$6{,}022\,141\,99 \times 10^{23}$ mol^{-1}

Presión es fuerza por unidad de área:
1 pascal (Pa) = 1 N/m^2. La presión atmosférica es aproximadamente de 100 000 Pa.

Tabla 1.1 Unidades fundamentales del sistema SI

Magnitud	Unidad (símbolo)	Definiciones
Longitud	metro (m)	Un metro es la distancia que recorre la luz en el vacío durante $\frac{1}{299\,792\,458}$ de un segundo.
Masa	kilogramo (kg)	Un kilogramo es la masa del kilogramo patrón que se guarda en Sèvres, Francia.
Tiempo	segundo (s)	Un segundo es la duración de 9 192 631 770 periodos de la radiación correspondiente a una cierta transición atómica del ^{133}Cs.
Corriente eléctrica	amperio (A)	Un amperio es la corriente que produce una fuerza de 2×10^{-7} newton por metro de longitud, cuando circula por dos conductores rectos y paralelos de longitud infinita y de sección despreciable, separados 1 metro, en el vacío.
Temperatura	kelvin (K)	La temperatura se define de manera que el punto triple del agua (punto en el que están en equilibrio el agua sólida, líquida y gaseosa) se corresponda con 273,16 K y la temperatura del cero absoluto sea 0 K.
Intensidad luminosa	candela (cd)	La candela es una medida de la intensidad luminosa visible por el ojo humano.
Cantidad de sustancia	mol (mol)	Un mol es el número de partículas igual al número de átomos que hay en, exactamente, 0,012 kg de ^{12}C (aproximadamente $6{,}022\,136\,7 \times 10^{23}$).
Ángulo plano	radián (rad)	En un círculo hay 2π radianes.
Ángulo sólido	estereorradián (sr)	En una esfera hay 4π estereorradianes.

Tabla 1.2 Unidades derivadas del SI de nombres especiales

Magnitud	Unidad	Símbolo	Expresión en términos de otras unidades	Expresión en términos de unidades fundamentales SI
Frecuencia	hercio	Hz		1/s
Fuerza	newton	N		$m \cdot kg/s^2$
Presión	pascal	Pa	N/m^2	$kg/(m \cdot s^2)$
Energía, trabajo, cantidad de calor	julio	J	$N \cdot m$	$m^2 \cdot kg/s^2$
Potencia, flujo radiante	watio	W	J/s	$m^2 \cdot kg/s^3$
Cantidad de electricidad, carga eléctrica	culombio	C		$s \cdot A$
Potencial eléctrico, diferencia de potencial, fuerza electromotriz	voltio	V	W/A	$m^2 \cdot kg/(s^3 \cdot A)$
Resistencia eléctrica	ohmio	Ω	V/A	$m^2 \cdot kg/(s^3 \cdot A^2)$
Capacidad eléctrica	faradio	F	C/V	$s^4 \cdot A^2/(m^2 \cdot kg)$

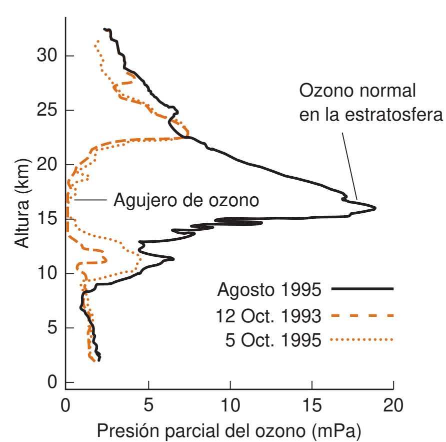


Figura 1.1 Se forma un «agujero» de ozono cada año en la atmósfera sobre el Polo Sur al principio de la primavera, en octubre. El gráfico compara la presión de ozono en agosto, cuando no hay agujero, con la presión en octubre, cuando el agujero es máximo. También se observa pérdida de ozono, aunque menos intensa, en el Polo Norte. [Datos del National Oceanic and Atmospheric Administration de los EUA.]

Tabla 1.3 Prefijos

Prefijo	Símbolo	Factor	Prefijo	Símbolo	Factor
yotta	Y	10^{24}	deci	d	10^{-1}
zetta	Z	10^{21}	centi	c	10^{-2}
exa	E	10^{18}	mili	m	10^{-3}
peta	P	10^{15}	micro	μ	10^{-6}
tera	T	10^{12}	nano	n	10^{-9}
giga	G	10^{9}	pico	p	10^{-12}
mega	M	10^{6}	femto	f	10^{-15}
kilo	k	10^{3}	atto	a	10^{-18}
hecto	h	10^{2}	zepto	z	10^{-21}
deca	da	10^{1}	yocto	y	10^{-24}

Uso de prefijos como multiplicadores

En la tabla 1.3 se usa una notación exponencial, tal como a menudo se hace para expresar cantidades grandes o pequeñas, por ejemplo al medir la presión del ozono (O_3) de la parte alta de la atmósfera (figura 1.1). El ozono es importante porque absorbe la radiación UV procedente del Sol que perjudica a muchos organismos y causa cáncer de piel. Cada primavera desaparece una gran cantidad de ozono de la estratosfera en el Antártico, creando así lo que se llama un «agujero» de la capa de ozono. Al principio del capítulo 18 se comenta la reacción química de este proceso.

A una altura de $1{,}7 \times 10^4$ m por encima de la superficie terrestre, la presión de ozono en el Antártico alcanza un pico de 0,019 Pa. Se pueden expresar ambos números con prefijos de la tabla 1.3. Habitualmente se usan los prefijos para cada tres potencias de 10 (10^{-9}, 10^{-6}, 10^{-3}, 10^{3}, 10^{6}, 10^{9}, etc.). El número $1{,}7 \times 10^4$ m es mayor que 10^3 y menor que 10^6 m, por tanto lo expresamos como un múltiplo de 10^3 m (= kilómetros, km):

$$1{,}7 \times 10^4 \cancel{\text{m}} \times \frac{1 \text{ km}}{10^3 \cancel{\text{m}}} = 1{,}7 \times 10^1 \text{ km} = 17 \text{ km}$$

Recuerde que $10^0 = 1$.

El número 0,019 Pa es mayor que 10^{-3} Pa y menor que 10^0 Pa, por tanto usamos un múltiplo de 10^{-3} Pa (= milipascales, mPa).

$$0{,}019 \cancel{\text{Pa}} \times \frac{1 \text{ mPa}}{10^{-3} \cancel{\text{Pa}}} = 1{,}9 \times 10^1 \text{ mPa} = 19 \text{ mPa}$$

En la figura 1.1 se representan km en el eje *y* y mPa en el eje *x*. El eje *y* de cualquier gráfica se llama de **ordenadas**, y el eje *x* se llama de **abscisas**.

Se recomienda que en todos los cálculos se escriban las unidades junto a cada número, y que se cancelen unidades idénticas en el numerador y en el denominador. Haciéndolo así se aseguran las unidades de la respuesta. Si se quiere calcular la presión, y la respuesta resulta con unidades distintas de Pa (o cualquier otra unidad de presión) se puede concluir que se ha cometido un error.

Conversión de unidades

Una *caloría* es la energía necesaria para calentar un gramo de agua desde 14,5 °C a 15,5 °C.

Un *julio* es la energía consumida cuando una fuerza de 1 newton actúa a lo largo de una distancia de 1 metro. Este gasto energético es equivalente a elevar 102 g a una altura de 1 m.

1 cal = 4,184 J

Aunque el SI es el sistema de medidas científicas aceptado internacionalmente, existen otras unidades. En la tabla 1.4 se encuentran factores de conversión útiles. Por ejemplo, la *caloría* (cal) y la *kilocaloría* (1000 cal, ó 1 kcal). En la tabla 1.4 se puede ver que 1 caloría es exactamente 4,184 J (julios).

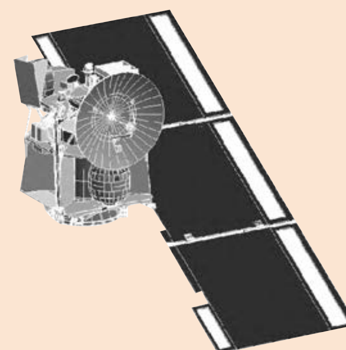
El *metabolismo basal* indica que se requieren aproximadamente 46 kilocalorías por hora por cada 100 libras de masa corporal para llevar a cabo las funciones básicas para poder vivir, sin contar cualquier tipo de ejercicio. Una persona que camine 2 millas por hora en un camino llano requiere aproximadamente 45 kilocalorías por hora por cada

Tabla 1.4 **Factores de conversión**

Cantidad	Unidad	Símbolo	Equivalente en SI[a]
Volumen	litro	L	$*10^{-3}$ m^3
	mililitro	mL	$*10^{-6}$ m^3
Longitud	angstrom	Å	$*10^{-10}$ m
	pulgada	in.	*0,025 4 m
Masa	libra	lb	*0,453 592 37 kg
	tonelada métrica		*1 000 kg
Fuerza	dina	dyn	$*10^{-5}$ N
Presión	bar	bar	$*10^5$ Pa
	atmósfera	atm	*101 325 Pa
	torr (= 1 mm Hg)	Torr	133,322 Pa
	libra/pulgada^2	psi	6 894,76 Pa
Energía	ergio	erg	$*10^{-7}$ J
	electronvoltio	eV	$1{,}602\,176\,462 \times 10^{-19}$ J
	caloría, termoquímica	cal	*4,184 J
	kilocaloría	Cal	*1 000 cal = 4,184 kJ
	unidad térmica británica	Btu	1 055,06 J
Potencia	caballo de vapor		745,700 W
Temperatura	centígrado	°C	*K − 273,15
	Fahrenheit	°F	*1,8(K − 273,15) + 32

a. Un asterisco (*) indica que la conversión es exacta (por definición).

En 1999, la nave espacial *Mars Climate Orbiter*, que costaba 125 millones de dólares, se perdió cuando entró en la atmósfera de Marte 100 km por debajo de lo que se había planificado. *El error de navegación se hubiera podido evitar si se hubiesen puesto las unidades de medida*. Los ingenieros de la empresa responsable de la contrata que construyó la nave calcularon el impulso en unidades inglesas, libras de fuerza. Los ingenieros del Laboratorio de Propulsión a Chorro (Jet Propulsión Laboratory) supusieron que estaban recibiendo la información en unidades métricas (Newtons). Nadie se había percatado del error.



100 libras de masa corporal, además de las necesidades del metabolismo basal. La misma persona, si nada 2 millas por hora, consume 360 kcal/hora por cada 100 libras, además de las necesidades del metabolismo basal.

Ejemplo Conversión de unidades

Expresar en kJ/hora por kg de masa corporal el consumo de energía de una persona que camina 2 millas por hora (46 + 45 = 91 kcal/hora por 100 libras de masa corporal).

1 libra (masa) ≈ 0,453 6 kg

1 milla ≈ 1,609 km

El símbolo ≈ significa «aproximadamente igual a»

SOLUCIÓN Convertiremos por separado cada unidad que no sea SI. En la tabla 1.4 aparece que una caloría = 4,184 J, por tanto, una kilocaloría = 4,184 kJ, y de ese modo:

$$91 \cancel{\text{kcal}} \times 4{,}184 \frac{\text{kJ}}{\cancel{\text{kcal}}} = 3{,}8 \times 10^2 \text{ kJ}$$

En la tabla 1.4 vemos que 1 lb es 0,453 6 kg; por tanto 100 lbs = 45,36 kg. La energía consumida es por tanto:

$$\frac{91 \text{ kcal/h}}{100 \text{ lb}} = \frac{3{,}8 \times 10^2 \text{ kJ/h}}{45{,}36 \text{ kg}} = 8{,}4 \frac{\text{kJ/h}}{\text{kg}}$$

Podíamos haber escrito esto en forma de un cálculo combinado:

$$\text{Consumo} = \frac{91 \cancel{\text{kcal}}/\text{h}}{100 \cancel{\text{lb}}} \times 4{,}184 \frac{\text{kJ}}{\cancel{\text{kcal}}} \times \frac{1 \cancel{\text{lb}}}{0{,}453\,6 \text{ kg}} = 8{,}4 \frac{\text{kJ/h}}{\text{kg}}$$

En el capítulo 3 se explica el uso correcto de las cifras significativas. De momento, si los datos se expresan con dos dígitos, daremos la respuesta también con dos dígitos.

1.2 Concentraciones químicas

Una disolución es una mezcla *homogénea* de dos o más sustancias. La especie minoritaria de la disolución se llama **soluto**, y la especie mayoritaria, **disolvente**. En este texto, la mayoría de los comentarios se refieren a *disoluciones acuosas,* en las que el disolvente es agua. La **concentración** indica cuánto soluto hay en un volumen dado de masa de disolución o de disolvente.

Homogénea significa que la mezcla tiene la misma composición en cualquiera de sus partes. Cuando se disuelve azúcar en agua, la mezcla es homogénea. Una mezcla que no es igual en todas partes (como un zumo de naranja con sólidos suspendidos) es *heterogénea*.

Molaridad (M) = $\frac{\text{moles de soluto}}{\text{litro de disolución}}$

En las guardas delanteras del libro se encuentra la tabla periódica con las masas atómicas, y en las traseras, una tabla con constantes físicas tales como el número de Avogadro.

Molaridad y molalidad

Un **mol** es *el número de Avogadro* de partículas (átomos, moléculas, iones o de cualquier otro tipo).[2] **Molaridad (M)** es el número de moles de una sustancia por litro de disolución. Un **litro** (L) es el volumen de un cubo cuyas aristas tienen 10 cm de longitud. Puesto que 10 cm = 0,1 m, 1 L = $(0,1)^3$ L = 10^{-3} m^3. Las concentraciones químicas, que se indican poniendo la fórmula química dentro de paréntesis cuadrados ([ ]), se expresan normalmente en moles por litro. Por ejemplo, «[H^+]" significa «la concentración de H^+».

La **masa atómica** de un elemento es el número de gramos que contienen el número de Avogadro de átomos. La **masa molecular** de un compuesto es la suma de las masas atómicas de los átomos que hay en la molécula. Es el número de gramos que contienen el número de Avogadro de moléculas.

Ejemplo Molaridad de sales en el mar

a) El agua de mar contiene típicamente 2,7 g de sal (cloruro sódico = NaCl) por 100 mL (= 100×10^{-3} L). ¿Cuál es la molaridad del NaCl en el océano? ***b)*** El $MgCl_2$ se encuentra en el océano en una concentración 0,054 M. ¿Cuántos gramos de $MgCl_2$ hay en 25 mL de agua del mar?

SOLUCIÓN ***a)*** La masa molecular del NaCl es 22,99 (Na) + 35,45 (Cl) = 58,44 g/mol. Los moles de sal en 2,7 g son: $(2{,}7\cancel{g})/(58{,}44\ \cancel{g}/\text{mol})$

$$\text{Molaridad del NaCl} = \frac{\text{moles de NaCl}}{\text{L de agua de mar}} = \frac{0{,}046\ \text{mol}}{100 \times 10^{-3}\ \text{L}} = 0{,}46\ \text{M}$$

b) La masa molecular del $MgCl_2$ es 24,30 (Mg) + 2 × 35,45 (Cl) = 95,20 g/mol. El número de gramos en 25 mL es

$$\text{Gramos de MgCl}_2 = \left(0{,}054\ \frac{\cancel{\text{mol}}}{\cancel{\text{L}}}\right)\left(95{,}20\ \frac{\text{g}}{\cancel{\text{mol}}}\right)(25 \times 10^{-3}\ \cancel{\text{L}}) = 0{,}13\ \text{g}$$

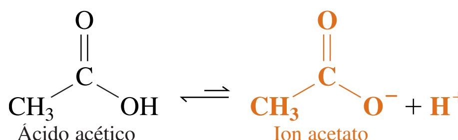
Electrolito fuerte: compuesto que en disolución tiene disociadas en iones la mayoría de las unidades de la fórmula.

Electrolito débil: compuesto que en disolución tiene pocas unidades de la fórmula disociadas en iones.

Un **electrolito** es una sustancia que se disocia en iones cuando está en disolución. En general, los electrolitos están más disociados en agua que en otros disolventes. Un compuesto que está disociado en su mayor parte en iones se llama *electrolito fuerte.* En cambio, uno que apenas se disocia se llama *electrolito débil.*

El cloruro de magnesio es un ejemplo de electrolito fuerte. En una disolución de $MgCl_2$ 0,44 M el 70% del magnesio es Mg^{2+} libre y el 30% es $MgCl^+$.[3] La concentración de moléculas de $MgCl_2$ es casi nula. A veces la molaridad de un electrolito fuerte se llama **concentración formal** (F) para subrayar que la sustancia de hecho se ha convertido en otras especies en la disolución. Cuando decimos que la «concentración» de $MgCl_2$ en el agua de mar es 0,054 M, realmente nos referimos a su concentración formal (0,054 F). La «masa molecular» de un electrolito fuerte se llama **masa fórmula** o **formal** (MF), porque es la suma de las masas atómicas de los átomos que hay en la fórmula, aun cuando hay muy pocas moléculas con esa fórmula. *En todo este libro usaremos la abreviatura MF tanto para masas formales como para masas moleculares*.

En el caso de un *electrolito débil*, como el ácido acético (CH_3COOH), sólo una parte de las moléculas se disocian en iones en la disolución.



Concentración analítica	Porcentaje disociado
0,10 F	1,3%
0,010 F	4,1%
0,001 0 F	12%

Abreviaturas que no se deben confundir:

mol = moles

M = molaridad = $\frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de disolución}}$

m = molalidad = $\frac{\text{moles de soluto}}{\text{kg de disolvente}}$

Molalidad (m) designa la concentración expresada como número de moles de sustancia por kilogramo de disolvente (no disolución). A diferencia de la molaridad, la molalidad es independiente de la temperatura. La molaridad cambia con la temperatura, porque el volumen de una disolución normalmente aumenta cuando se calienta.

Composición en porcentaje

El porcentaje de un componente de un soluto en una mezcla o disolución normalmente se expresa como **porcentaje en peso (% p)**

$$\text{Porcentaje en peso} = \frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa total de mezcla o de disolución}} \times 100 \qquad \textbf{(1.1)}$$

Una forma habitual de presentar el etanol (CH_3CH_2OH) en el comercio es 95% p; esta expresión significa que por cada 100 g de disolución hay 95 g de etanol. El resto es agua. El **porcentaje en volumen (% v)** se define como:

$$\text{Porcentaje en volumen} = \frac{\text{volumen de soluto}}{\text{volumen total de disolución}} \times 100 \qquad \textbf{(1.2)}$$

Aunque las unidades de peso y volumen siempre se deben expresar para evitar ambigüedades, cuando no se indica otra cosa se supone que es en peso.

Ejemplo Conversión de porcentajes en peso a molaridad y molalidad

Hallar la molaridad y molalidad de un HCl del 37,0% p. La **densidad** de una sustancia es la masa por unidad de volumen. La tabla que está en las guardas traseras del libro nos dice que la densidad del reactivo es 1,19 g/mL.

SOLUCIÓN Para hallar la molaridad necesitamos calcular los moles de HCl por litro de disolución. La masa de un litro de disolución es $(1{,}19\ \text{g}/\cancel{\text{mL}})(1\,000\ \cancel{\text{mL}}) = 1{,}19 \times 10^3$ g. Por tanto, la masa de HCl en un litro es

$$\text{Masa de HCl por litro} = \left(1{,}19 \times 10^3\ \frac{\cancel{\text{g disolución}}}{\text{L}}\right)\underbrace{\left(0{,}370\ \frac{\text{g HCl}}{\cancel{\text{g disolución}}}\right)}_{\text{Esto es lo que significa 37,0\% p}} = 4{,}40 \times 10^2\ \frac{\text{g HCl}}{\text{L}}$$

La masa molecular del HCl es 36,46 g/mol, por tanto la molaridad es

$$\text{Molaridad} = \frac{\text{mol HCl}}{\text{L de disolución}} = \frac{4{,}40 \times 10^2\ \cancel{\text{g HCl}}/\text{L}}{36{,}46\ \cancel{\text{g HCl}}/\text{mol}} = 12{,}1\ \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 12{,}1\ \text{M}$$

Para hallar la *molalidad* necesitamos calcular los moles de HCl por kilogramo de disolvente (que es agua). La disolución es 37% p de HCl, por tanto sabemos que 100,0 g de disolución contienen 37,0 g de HCl (=1,015 moles) y 100,0 − 37,0 = 63,0 g de agua (= 0,063 kg). Por tanto la molalidad es

$$\text{Molalidad} = \frac{\text{mol HCl}}{\text{kg de disolvente}} = \frac{1{,}01\ \text{mol HCl}}{0{,}063\,0\ \text{kg}\ H_2O} = 16{,}1\ m$$

La figura 1.2 ilustra una medida en porcentaje en peso de una aplicación de la Química analítica en Geología. El oro y la plata se encuentran juntos en la naturaleza. Los puntos en la figura 1.2 representan el % p de oro de más de 1300 monedas de plata acuñadas durante un periodo de más de 500 años. Antes del año 500 d.C., era raro que el contenido en oro fuera menor del 0,3% p. Hacia el año 600 d.C. se desarrollaron técnicas para separar mejor el oro de la plata, y así se explica que algunas monedas tengan sólo 0,02% p de oro. Los cuadrados en color de la figura 1.2 representan monedas modernas conocidas hechas de plata, cuyo contenido en oro es siempre menor que el que era normal entre los años 200 a 500 d.C. El análisis químico permite identificar a estas monedas.

$$\textit{densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} = \frac{\text{g}}{\text{mL}}$$

Una cantidad estrechamente relacionada, pero sin dimensiones, es el peso específico

$$\textit{peso específico} = \frac{\text{densidad de una sustancia}}{\text{densidad del agua a 4 °C}}$$

Dado que la densidad del agua a 4 °C es muy próxima a 1 g/mL, el peso específico es numéricamente casi igual a la densidad.

Si se divide 1,01 entre 0,063 0 se obtiene 16,0. Un alumno obtuvo 16,1 porque mantuvo todos los dígitos en la calculadora durante el cálculo y no redondeó hasta el final. El número 1,01 era en realidad 1,014 8 y (1,014 8)/(0,063 0) = 16,1.

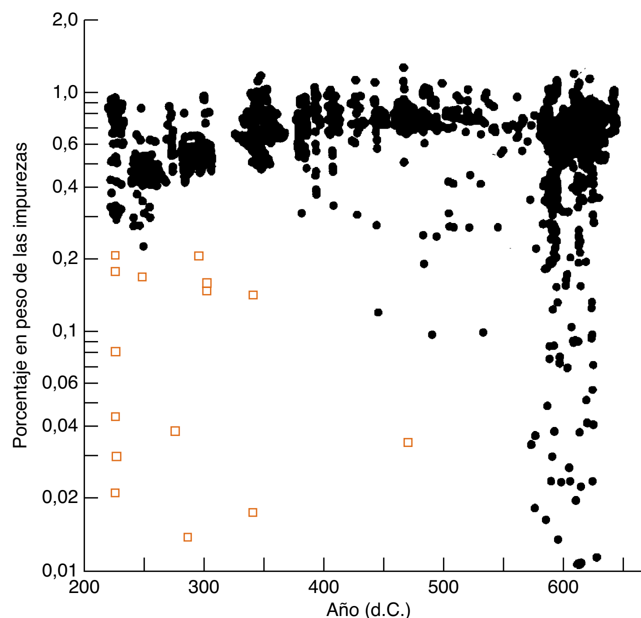


Figura 1.2 Porcentaje en peso de impurezas de oro en monedas de plata procedentes de Persia (dinastía Sasania). Los cuadrados coloreados representan forjas modernas conocidas. Adviértase que la escala de ordenadas es logarítmica. [Tomado de A. A. GORDUS y J. P. GORDUS, *Archaeological Chemistry, Adv. Chem.* núm. 138, American Chemical Society, Washington, DC, 1974, p. 124-147.]

Partes por millón y partes por billón

$$\text{ppm} = \frac{\text{masa de sustancia}}{\text{masa de muestra}} \times 10^6$$

$$\text{ppb} = \frac{\text{masa de sustancia}}{\text{masa de muestra}} \times 10^9$$

Pregunta ¿Qué significa una parte por mil?

El gráfico del principio de este capítulo muestra los cambios de O_2/N_2 en partes por millón. Para hacer esta medida, se midió el cociente O_2/N_2 en una estación de muestreo, y se comparó con el cociente O_2/N_2 de una mezcla de referencia (constante).

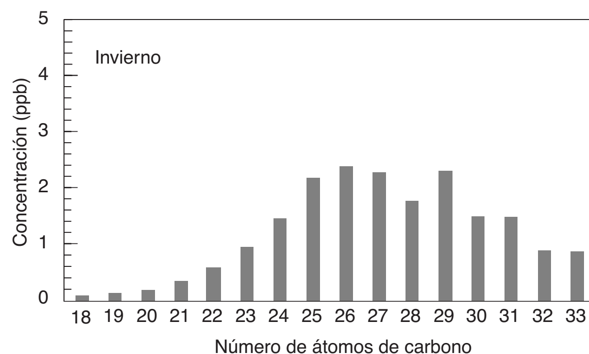
Cambio del cociente O_2/N_2 (ppm)

$$= \frac{(O_2/N_2) - (O_2/N_2)_{\text{referencia}}}{(O_2/N_2)_{\text{referencia}}} \times 10^6$$

A veces la composición se expresa en **partes por millón** (ppm) o **partes por billón** (ppb), que significan gramos de sustancia por un millón o mil millones de gramos de disolución o mezcla total. Dado que la densidad de una disolución acuosa diluida es próxima a 1,00 g/mL, *de ordinario equiparamos 1 g de agua con 1 mL de agua*, aunque esta equivalencia es sólo una aproximación. Y por tanto, una ppm equivale a un μg/mL (= 1 mg/L), y un ppb a un ng/mL (= 1 μg/L). Cuando nos referimos a gases, las ppm de ordinario se refieren a volumen en vez de a masa. El gráfico que se encuentra al principio de este capítulo indica concentraciones de CO_2 a 360 ppm, que suponen 360 μL de CO_2 por litro de aire. Lo mejor es indicar las unidades para evitar confusiones.

Ejemplo Conversión de ppm en molaridad

Los alcanos normales son hidrocarburos de fórmula C_nH_{2n+2}. Las plantas sintetizan selectivamente alcanos con un número impar de átomos de carbono. La figura 1.3 muestra las concentraciones de alcanos en agua de lluvia en Hannover, Alemania. En el agua de lluvia, en verano, abundan más los alcanos de número impar de carbonos. Este hecho implica que en verano los alcanos presentes en los aerosoles provienen principalmente de las plantas. En invierno, la concentración de alcanos disminuye, y no predominan los alcanos de núme-



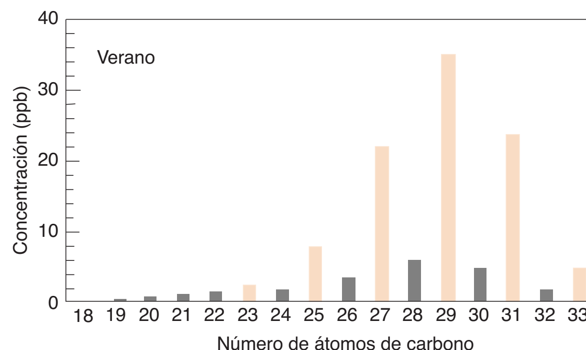


Figura 1.3 Concentraciones de alcanos (C_nH_{2n+2}) en agua de lluvia en Hannover (Alemania), en invierno (a la izquierda) y en verano (a la derecha) en 1989. [K. LEVSEN, S. BEHNERT, y H. D. WINKELER, «Organic Compounds in Precipitation», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1991,** *340,* 665.]

ro impar, de lo que se deduce que el origen de los alcanos en invierno no son las plantas, sino probablemente la actividad del hombre. La concentración de $C_{29}H_{60}$ en el agua de lluvia en verano es 34 ppb. Hallar la molaridad del $C_{29}H_{60}$, y dar la respuesta con un prefijo de la tabla 1.3.

SOLUCIÓN Una concentración de 34 ppb significa que hay 34 ng de $C_{29}H_{60}$ por gramo de agua de lluvia, lo que equivale a 34 ng/mL. Multiplicando los ng y los mL por 1000 se obtiene 34 mg de $C_{29}H_{60}$ por litro de agua de lluvia. Como la masa molecular del $C_{29}H_{60}$ es 408,8 g/mol, la molaridad es:

$$\text{Molaridad de } C_{29}H_{60} \text{ en agua de lluvia} = \frac{34 \times 10^{-6}\ \cancel{g}/L}{408{,}8\ \cancel{g}/mol} = 8{,}3 \times 10^{-8}\ M$$

Un prefijo apropiado tomado de la tabla 1.3 sería nano (n), que es un múltiplo de 10^{-9}:

$$8{,}3 \times 10^{-8}\ \cancel{M}\left(\frac{1\ nM}{10^{-9}\ \cancel{M}}\right) = 83\ nM$$

nM = nanomoles por litro

1.3 Preparación de disoluciones

Para preparar una disolución acuosa de una molaridad deseada a partir de un sólido o líquido puro, se pesa la masa correcta del reactivo y se disuelve en el volumen deseado en un matraz volumétrico (aforado) (figura 1.4).

Ejemplo Preparación de una disolución de una molaridad deseada

El sulfato de cobre pentahidratado, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, tiene cinco moles de H_2O por cada mol de $CuSO_4$ en el cristal sólido. La masa fórmula del $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (= $CuSO_9H_{10}$) es 249,69 g/mol (el sulfato cúprico sin agua de cristalización se dice **anhidro** y tiene la fórmula $CuSO_4$). ¿Cuántos gramos de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ deben disolverse en un matraz de 500 mL para preparar una disolución 8,00 mM de Cu^{2+}?

SOLUCIÓN Una disolución 8,00 mM contiene $8{,}00 \cdot 10^{-3}$ moles/L. Como 500 mL son 0,500 L, se necesiten

$$8{,}00 \times 10^{-3}\ \frac{mol}{\cancel{L}} \times 0{,}500\,0\ \cancel{L} = 4{,}00 \times 10^{-3}\ mol\ CuSO_4 \cdot 5H_2O$$

La masa del reactivo es $(4{,}00 \times 10^{-3}\ \cancel{mol}) \times (249{,}69\ g/\cancel{mol}) = 0{,}999$ g.

Uso de un matraz volumétrico: el procedimiento consiste en colocar 0,999 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ sólido en un matraz volumétrico de 500 mL, añadir unos 400 mL de H_2O destilada y agitar hasta disolver el reactivo. Después diluir con agua destilada hasta el enrase del matraz e invertir el matraz varias veces para asegurar la homogeneización de la disolución.

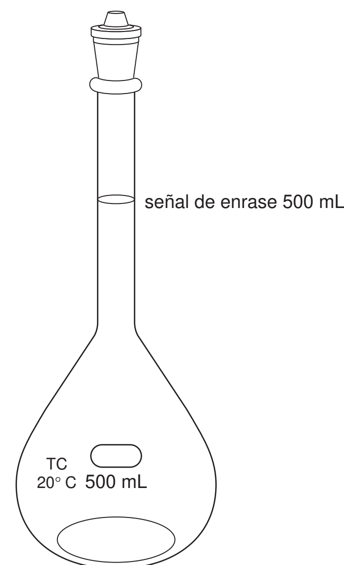


Figura 1.4 Un *matraz volumétrico* contiene el volumen especificado cuando el nivel del líquido coincide con el punto medio de la señal de enrase que hay en el cuello del matraz. El uso de este matraz se describe en el apartado 2.5.

Dilución

Las disoluciones diluidas se pueden preparar a partir de disoluciones concentradas. Para ello se transfiere un volumen o masa de la disolución concentrada a un matraz vacío y se diluye al volumen o masa final deseados. (Normalmente se trabaja en volúmenes.) El número de moles de reactivo en V litros que contienen M moles/litro es el producto $M \cdot V$ =(mol/litro) × litro, y han de ser tales que se igualen el número de moles de las disoluciones concentrada (conc) y diluida (dil).

Fórmula de dilución:
$$\underbrace{M_{conc} \cdot V_{conc}}_{\text{Moles tomados de la disolución concentrada}} = \underbrace{M_{dil} \cdot V_{dil}}_{\text{Moles puestos en la disolución diluida}} \quad (1.3)$$

Se puede usar cualquier unidad de concentración y volumen en esta ecuación con tal de que se usen las mismas unidades en ambos miembros. De ordinario usamos mL para expresar volúmenes.

Ejemplo Preparación de HCl 0,100 M

La molaridad del HCl «concentrado» comercial para uso de laboratorio es 12,1 M. ¿Cuántos mL de este reactivo se deben diluir a 1,000 L para preparar HCl 0,100 M?

SOLUCIÓN La fórmula de dilución resuelve el problema directamente

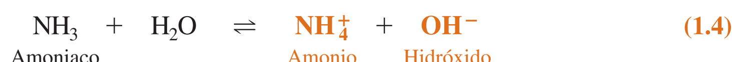
$$M_{conc} \cdot V_{conc} = M_{dil} \cdot V_{dil}$$
$$(12{,}1\ M) \cdot (x\ mL) = (0{,}100\ M) \cdot (1\ 000\ mL) \Rightarrow x = 8{,}26\ mL$$

El símbolo ⇒ significa «implica que»

Para preparar HCl 0,100 M diluiríamos 8,26 mL de HCl concentrado hasta 1,000 L. En la tabla que aparece después del índice general del libro se indica el volumen necesario de algunos reactivos comunes para preparar una disolución 1,0 M.

Ejemplo Cálculo de una dilución más complicada

Una disolución de amoniaco en agua se llama «hidróxido amónico», debido a que se produce el equilibrio



$$\underset{\text{Amoniaco}}{NH_3} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{Amonio}}{NH_4^+} + \underset{\text{Hidróxido}}{OH^-} \qquad (1.4)$$

En una reacción química las especies que están a la izquierda de la ecuación se llaman **reactivos**, y las especies que están a la derecha se llaman **productos**. En la reacción 1.4, el NH_3 es un reactivo y el NH_4^+ es un producto.

La densidad del hidróxido amónico concentrado, que contiene un 28,0% en peso de NH_3 es 0,899 g/mL. ¿Qué volumen de este reactivo se tiene que diluir hasta 500,0 mL para preparar NH_3 0,250 M?

SOLUCIÓN Para usar la ecuación 1.3 es necesario conocer la molaridad del reactivo concentrado. La disolución contiene 0,899 g de disolución por mililitro y hay 0,280 g de NH_3 por gramo de disolución (28,0% en peso), por tanto podemos escribir

$$\text{Molaridad de } NH_3 = \frac{899\ \frac{\cancel{\text{g de disolución}}}{L} \times 0{,}280\ \frac{\cancel{g\ NH_3}}{\cancel{\text{g de disolución}}}}{17{,}03\ \frac{\cancel{g\ NH_3}}{mol\ NH_3}} = 14{,}8$$

Ahora se puede hallar el volumen necesario de amoniaco 14,8 M para preparar 500,0 mL de NH_3 0,250 M.

$$M_{conc} \cdot V_{conc} = M_{dil} \cdot V_{dil}$$
$$14{,}8\ \cancel{M} \times V_{conc} = 0{,}250\ \cancel{M} \times 500{,}0\ mL \quad \Rightarrow \quad V_{conc} = 8{,}45\ mL$$

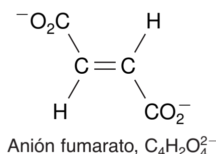
El procedimiento consiste en colocar 8,45 mL del reactivo concentrado en un matraz volumétrico de 500 mL, añadir unos 400 mL de agua y mezclar mediante una suave rotación del matraz. Finalmente, diluir con agua exactamente hasta 500 mL e invertir el matraz varias veces para homogeneizar la disolución.

1.4 Disoluciones y estequiometría

Estequiometría es el cálculo de las cantidades de sustancia que intervienen en una reacción química. Proviene de la palabra griega *stoicheion* (los componentes más simples) y *metiri* (medir).

Apliquemos los conceptos de los apartados anteriores al análisis químico. El hierro de una pastilla de un suplemento dietético se puede medir disolviéndola y convirtiendo el hierro en Fe_2O_3. De la masa del Fe_2O_3 podemos calcular la masa del hierro que había en la pastilla original. El análisis químico basado en el peso del producto final de una transformación química se llama *análisis gravimétrico*.

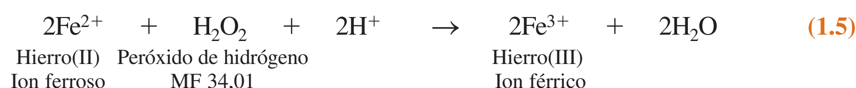
Los pasos de este procedimiento son los siguientes:



Anión fumarato, $C_4H_2O_4^{2-}$

Paso 1 Se mezclan las pastillas que contienen fumarato de hierro(II) ($Fe^{2+}C_4H_2O_4^{2-}$) y el aglomerante insoluble con 150 mL de HCl 0,100 M para disolver el Fe^{2+}. La disolución se filtra para eliminar la carga insoluble.

Paso 2 El hierro(II) en el líquido transparente se oxida a hierro(III) con exceso de peróxido de hidrógeno:



$$\underset{\substack{\text{Hierro(II)}\\ \text{Ion ferroso}}}{2Fe^{2+}} + \underset{\substack{\text{Peróxido de hidrógeno}\\ \text{MF 34,01}}}{H_2O_2} + 2H^+ \rightarrow \underset{\substack{\text{Hierro(III)}\\ \text{Ion férrico}}}{2Fe^{3+}} + 2H_2O \qquad (1.5)$$

Paso 3. Se añade hidróxido amónico para precipitar el óxido férrico hidratado, que es un gel. El gel se filtra y se calienta en una mufla para convertirlo en el sólido Fe_2O_3 puro



$$Fe^{3+} + 3OH^- + (x-1)H_2O \rightarrow FeOOH \cdot xH_2O(s) \xrightarrow{900\ °C} Fe_2O_3(s) \quad (1.6)$$

Hidróxido — Óxido férrico hidratado — Óxido de hierro(III) MF 159,69

Comentemos algunos cálculos prácticos de laboratorio en este tipo de análisis.

Ejemplo ¿Cuántas pastillas hay que analizar?

En un análisis gravimétrico se debe pesar exactamente el producto. Pues bien, si cada pastilla de suplemento dietético contiene aproximadamente 15 mg de hierro, ¿cuántas pastillas se tienen que analizar para obtener al menos 0,250 g. de Fe_2O_3?

El símbolo ~ significa «aproximadamente.»

SOLUCIÓN Se puede responder a esta cuestión si se sabe cuántos gramos de hierro hay en 0,250 g de Fe_2O_3. La masa formal de Fe_2O_3 es 159,69, por tanto, 0,250 g son

$$\text{mol } Fe_2O_3 = \frac{0{,}25\ \cancel{g}}{159{,}69\ \cancel{g}/\text{mol}} = 1{,}6 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

$$\text{mol} = \frac{\text{gramos}}{\text{gramos por mol}} = \frac{\text{gramos}}{\text{masa formal}}$$

Cada mol de Fe_2O_3 tiene dos moles de Fe, por tanto 0,250 g de Fe_2O_3 contienen

$$1{,}6 \times 10^{-3}\ \cancel{\text{mol } Fe_2O_3} \times \frac{2\ \text{mol Fe}}{1\ \cancel{\text{mol } Fe_2O_3}} = 3{,}2 \times 10^{-3}\ \text{mol Fe}$$

La masa de Fe es

$$3{,}2 \times 10^{-3}\ \cancel{\text{mol Fe}} \times \frac{55{,}845\ \text{g Fe}}{\cancel{\text{mol Fe}}} = 0{,}18\ \text{g Fe}$$

En la tabla periódica de las guardas delanteras se encuentra la masa atómica del hierro, 55,845 g/mol.

Si cada pastilla contiene 15 mg de Fe, el número de pastillas necesarias son

$$\text{Número de pastillas} = \frac{0{,}18\ \text{g}\ \cancel{\text{Fe}}}{0{,}015\ \text{g}\ \cancel{\text{Fe}}/\text{pastillas}} = 12\ \text{pastillas}$$

Ejemplo ¿Cuánto H_2O_2 se necesita?

¿Qué cantidad de disolución de H_2O_2 al 3,00% p se necesita tomar para tener un 50% de exceso de reactivo en un análisis de 12 pastillas dietéticas de hierro siguiendo la reacción 1.5?

SOLUCIÓN 12 pastillas contienen 12 $\cancel{\text{pastillas}} \times (0{,}015\ \text{g}/\cancel{\text{pastillas}}) = 0{,}18$ g de Fe^{2+}, o $(0{,}18\ \cancel{\text{g } Fe^{2+}}) / (55{,}845\ \cancel{\text{g } Fe^{2+}}/\text{mol } Fe^{2+}) = 3{,}2 \times 10^{-3}$ mol Fe^{2+}. La reacción 1.5 consume un mol de H_2O_2 por cada dos moles de Fe^{2+}. Por consiguiente, $3{,}2 \times 10^{-3}$ mol Fe^{2+} reaccionan con $(3{,}2 \times 10^{-3}\ \cancel{\text{mol } Fe^{2+}})(1\ \text{mol } H_2O_2/2\ \cancel{\text{mol } Fe^{2+}}) = 1{,}6 \times 10^{-3}$ mol H_2O_2. Un exceso del 50% significa que se quiere usar 1,50 veces la cantidad estequiométrica: $(1{,}50)(1{,}6 \times 10^{-3}\ \text{mol } H_2O_2) = 2{,}4 \times 10^{-3}$ mol H_2O_2. La masa molecular del H_2O_2 es 34,01 g/mol, por tanto la masa necesaria de H_2O_2 puro es $(2{,}4 \times 10^{-3}\ \cancel{\text{mol}})(34{,}01\ \text{g}/\cancel{\text{mol}}) = 0{,}082$ g. Pero el peróxido de hidrógeno de que disponemos es una disolución al 3,00% p, por consiguiente la cantidad de disolución necesaria es

$$\text{moles} = \frac{\text{gramos}}{\text{masa formal}} = \frac{\cancel{g}}{g/\text{mol}}$$

Se debería llegar a utilizar esta reacción sin pensar.

$$\text{Masa de disolución de } H_2O_2 = \frac{0{,}082\ \cancel{\text{g } H_2O_2}}{0{,}030\ \cancel{\text{g } H_2O_2}/\text{g disolución}} = 2{,}7\ \text{g disolución}$$

Ejemplo Cálculo gravimétrico

La masa final de Fe_2O_3 aislado al final de la experiencia fue 0,277 g. ¿Cuál es el contenido medio de hierro en una pastilla dietética?

SOLUCIÓN Los moles de Fe_2O_3 aislados son $(0{,}277\ \cancel{g})/(159{,}69\ \cancel{g}/\text{mol}) = 1{,}73 \times 10^{-3}$ mol. Como hay dos moles de Fe en cada fórmula, los moles de Fe en el producto son

Mientras se hacen los cálculos, se deben retener todos los dígitos de la calculadora. El producto 1,73 × 2 no es 3,47, pero si hacemos las operaciones con todos los dígitos, sí es 3,47, porque en la calculadora en realidad aparecería 1,734 6, que se redondea a 3,47.

$$(1{,}73 \times 10^{-3}\ \cancel{\text{mol Fe}_2\text{O}_3})\left(\frac{2\ \text{mol Fe}}{1\ \cancel{\text{mol Fe}_2\text{O}_3}}\right) = 3{,}47 \times 10^{-3}\ \text{mol Fe}$$

La masa de Fe es (3,47 × 10^{-3} ~~mol Fe~~)(55,845 g Fe/~~mol Fe~~) = 0,194 g Fe. Cada una de las 12 pastillas contiene, por consiguiente, una media de (0,194 g Fe)/12 = 0,016 1 g = 16,1 mg.

Términos importantes

Abscisa
Anhidro
Concentración
Concentración formal
Densidad
Disolvente
Electrolito
Litro
Masa atómica
Masa fórmula o formal
Masa molecular
Mol
Molalidad
Molaridad
Ordenadas
Porcentaje en peso
Porcentaje en volumen
ppb (partes por billón)
ppm (partes por millón)
Producto
Reactivo
Sistema SI
Soluto

Resumen

Las unidades básicas del sistema SI son el metro (m), el kilogramo (kg), el segundo (s), el amperio (A), el kelvin (K) y el mol (mol). Magnitudes derivadas como fuerza (newton, N), presión (pascal, Pa) y energía (julio, J), se pueden expresar en términos de las unidades básicas. En los cálculos los números deben ir acompañados por sus unidades. Se usan prefijos como kilo- y mili- para indicar múltiplos de las unidades. Para expresar la concentración se usa comúnmente molaridad (moles de soluto por litro de disolución), molalidad (moles de soluto por kilogramos de disolvente), concentración formal (unidades de fórmula por litro), porcentajes y partes por millón. Para calcular la cantidad de reactivo que se necesita para preparar una disolución, es útil la relación $M_{conc} \cdot V_{conc} = M_{dil} \cdot V_{dil}$ porque iguala los moles que hay que tomar del reactivo de la disolución de partida y los moles invertidos en la nueva disolución. Se deben usar correctamente las relaciones estequiométricas para calcular las masas o volúmenes de reactivos que se necesitan en las reacciones químicas. A partir de la masa del producto de una reacción se debe saber calcular la cantidad de reactivo que se consumió.

Ejercicios

La distinción entre *Ejercicios* y *Problemas* que se hace en este libro se debe a que de los primeros se dan las soluciones completas al final del libro, mientras que de los segundos sólo se dan los resultados numéricos. Las soluciones completas de los Problemas están en el *Solutions Manual*. Los ejercicios normalmente cubren la mayoría de las ideas más importantes de cada capítulo con un número mínimo de cuestiones. Existe un conjunto de problemas y soluciones complementarias en la página web: www.whfreeman.com/qca.

1.A. Se prepara una disolución hasta un volumen final de 500,0 mL disolviendo 25,00 mL de metanol (CH_3OH, densidad = 0,791 4 g/mL) en cloroformo.

a) Calcular la *molaridad* del metanol en la disolución.

b) La disolución tienen una densidad de 1,454 g/mL. Hallar la *molalidad* del metanol.

1.B. Dado que la densidad de una disolución de HBr del 40,0% p vale 1,50 g/mol:

a) Hallar la concentración formal del HBr.

b) ¿Qué masa de disolución contiene 36,0 g de HBr?

c) ¿Qué volumen de disolución contiene 233 mmol de HBr?

d) ¿Qué cantidad de disolución se necesita tomar para preparar 0,250 L de HBr 0,160 M?

1.C. Una disolución contiene 12,6 ppm de Ca $(NO_3)_2$ (que se disocia en $Ca^{2+} + 2NO_3^-$). Hallar la concentración del NO_3^- en partes por millón.

Problemas

Unidades y conversiones

1.1. ***a***) Enumerar las unidades SI de longitud, masa, tiempo, corriente eléctrica, temperatura y cantidad de sustancia; y escribir las abreviaturas de cada una de ellas.

b) Escribir las unidades y símbolos de frecuencia, fuerza, presión, energía y potencia.

1.2. Escribir los nombres y abreviaturas de cada uno de los prefijos desde 10^{-24} hasta 10^{24}. ¿Qué abreviaturas se escriben en mayúsculas?

1.3. Escribir el nombre y el número representado por los siguientes símbolos. Por ejemplo, para kW escribir kW = kilowatio = 10^3 watios.

a) mW ***c***) kΩ ***e***) TJ ***g***) fg
b) pm ***d***) μF ***f***) ns ***h***) dPa

1.4. Expresar las siguientes cantidades con las abreviaturas de las unidades y prefijos tomados de las tablas 1.1 a 1.3.

a) 10^{-13} julios
b) 4,317 28 × 10^{-8} faradios
c) 2,997 9 × 10^{14} hercios
d) 10^{-10} metros
e) 2,1 × 10^{13} watios
f) 48,3 × 10^{-20} moles

1.5. La concentración de un gas está relacionada con su presión mediante la *Ley de los gases ideales*

$$\text{Concentración}\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT},$$

$$R = \text{constante del gases} = 0{,}083\ 14\ \frac{\text{L}\cdot\text{bar}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

donde n son moles, V es volumen (L), P es presión (atm), T es temperatura (K).

a) La presión máxima del ozono en la estratosfera del Antártico tal como aparece en la figura 1.1 es 19 mPa. Convertir esta presión en atmósferas.

b) Hallar la concentración molar del ozono del apartado anterior si la temperatura de −70 °C.

1.6. ¿Cuántos julios por segundo y cuántas calorías por hora produce un motor de 100,0 caballos de vapor?

1.7. Una mujer que pesa 120 libras que va andando a su oficina consume aproximadamente 2,2 × 10^3 kcal/día, mientras que la misma mujer necesita 3,4 × 10^3 kcal/día cuando sube una montaña.

a) Expresar estos datos en términos de julio por segundo por kilogramo de masa corporal (= watios por kilogramos).

b) ¿Quién consume más potencia (watios), el trabajador de una oficina o una bombilla de 100 watios?

1.8. *a*) Teniendo en cuenta la tabla 1.4, calcular a cuántos metros equivale una pulgada. ¿Cuántas pulgadas son un metro?

b) Una milla equivale a 5280 pies, y un pie son 12 pulgadas. La velocidad del sonido en la atmósfera al nivel del mar es de 345 m/s. Expresar la velocidad del sonido en millas por segundo y millas por hora.

c) Existe un retraso entre el relámpago y el trueno en una tormenta, porque la luz nos llega casi instantáneamente, mientras que el sonido es más lento. ¿A cuántos metros, kilómetros y millas se produce un relámpago, cuyo sonido tarda en llegar 3,00 segundos más que la luz?

1.9. ¿Cuántos julios por segundo (J/s) consume un equipo que necesita 5,00 × 10^3 unidades térmicas británicas por hora (Btu/h)? ¿Cuántos watios (W) usa este equipo?

1.10. La ley de Newton afirma que fuerza = masa × aceleración. Se sabe, además, que energía = fuerza × distancia, y presión = fuerza/área. A partir de estas relaciones deducir las dimensiones de newtons, julios y pascales en términos de las unidades fundamentales SI de la tabla 1.1. Comprobar las respuestas con la tabla 1.2.

1.11. Una disolución acuosa que contiene KI al 20,0% p tiene una densidad de 1,168 g/mL. Calcular la molalidad (*m,* no M de la disolución de KI).

1.12. El polvo cae sobre la ciudad de Chicago a una velocidad de 65 mg m^{-2} día^{-1}. Algunos elementos metálicos mayoritarios en dicho polvo incluyen Al, Mg, Cu, Zn, Mn y Pb.[4] El Pb se acumula a una velocidad de 0,03 mg m^{-2} día^{-1}. ¿Cuántas toneladas métricas (1 tonelada métrica = 1000 kg) de Pb caen sobre los 535 kilómetros cuadrados de Chicago en 1 año?

Concentraciones químicas

1.13. Definir los siguientes términos:

a) molaridad
b) molalidad
c) densidad
d) porcentaje en peso
e) porcentaje en volumen
f) partes por millón
g) partes por billón
h) concentración formal

1.14. ¿Por qué es más correcto decir que la concentración de una disolución de ácido acético es 0,01 F que 0,01 M? (A pesar de esta distinción de ordinario escribiremos 0,01 M.)

1.15. ¿Cuál es la concentración formal (expresada como mol/litro = M) de NaCl cuando se disuelven en agua 32 g y se diluyen a 0,500 L?

1.16. ¿Cuántos gramos de metanol (CH_3OH, MF 32,04) hay en 0,100 L de metanol acuoso 1,71 M (es decir, de 1,71 moles de CH_3OH por litro de disolución)?

1.17. Todas las disoluciones acuosas diluidas tienen una densidad próxima a 1,00 g/mL. Suponiendo que una disolución contiene 1 ppm de soluto, expresar la concentración del soluto en g/L, μg/L, μg/mL, mg/L.

1.18. La concentración de $C_{20}H_{42}$ (MF 282,55) en agua de lluvia en invierno, según la figura 1.3, es 0,2 ppb. Suponiendo que la densidad del agua de lluvia es próxima a 1,00 g/mL, hallar la concentración molar de $C_{20}H_{42}$.

1.19. ¿Cuántos gramos de ácido perclorico ($HClO_4$) hay en 37,6 g de una disolución de ácido perclórico del 70,5% p?

1.20. La densidad de una disolución acuosa de ácido perclórico del 70,5% p es 1,67 g/mL. Tenga presente que los 100 gramos se refieren a toda la disolución (= g $HClO_4$ + g H_2O).

a) ¿Cuántos gramos de disolución hay en 1,00 L?

b) ¿Cuántos gramos de ácido perclórico hay en 1,00 L?

c) ¿Cuántos moles de $HClO_4$ hay en 1,00 L?

1.21. Una célula adrenal, como la que se muestra en la microfotografía al principio del capítulo 0, contiene unos 10,5 × 10^4 pequeños compartimientos, llamados *vesículas*, que contienen epinefrina.

a) Una sola célula contiene alrededor de 150 fmol de epinefrina ¿Cuántos atomoles (amol) de epinefrina hay en cada vesícula?

b) ¿Cuántas moléculas de epinefrina hay en cada vesícula?

c) Hallar el volumen de una vesícula esférica de radio 200 nm. Expresar la respuesta en metros cúbicos (m^3) y en litros teniendo, presente que 1 L = 10^{-3} m^3.

d) Hallar la concentración molar de epinefrina en una vesícula si contiene 10 amol de epinefrina.

1.22. La concentración de azúcar (glucosa, $C_6H_{12}O_6$) en sangre humana va desde unos 80 mg/100 mL antes de las comidas, hasta 120 mg/100 mL después de comer. Hallar la molaridad de glucosa en sangre antes y después de las comidas.

1.23. La densidad de una disolución acuosa del anticongelante etilenglicol ($OHCH_2\ CH_2\ OH$) 0,067 M es 1,46 g/mL.

a) Hallar la masa de 1,00 L de esta disolución y el número de gramos de etilenglicol por litro.
b) Hallar la molalidad del etilenglicol en esta disolución.

1.24. Las proteínas y los hidratos de carbono suministran 4,0 kcal/g, y las grasas 9,0 kcal/g. El porcentaje en peso de estos componentes en algunos alimentos es el siguiente:

Alimento	Proteína (% en peso)	Hidrato de carbono (% en peso)	Grasa (% en peso)
Trigo sin fibra	9,9	79,9	—
Rosquilla	4,6	51,4	18,6
Hamburguesa cocinada	24,2	—	20,3
Manzana	—	12,0	—

Calcular el número de calorías por gramo y por onza de cada uno de estos alimentos (usar la tabla 1.4 para convertir gramos en onzas y recordar que una libra son 16 onzas).

1.25. Se recomienda que el agua potable contenga 1,6 ppm de fluoruro (F^-) para prevenir las caries dentales. Si un depósito tiene un diámetro de 450 m y una profundidad de 10 m (el volumen es $\pi\ r^2h$, donde r es el radio y h es la altura), ¿cuántos gramos de fluoruro se necesitan para obtener una concentración de 1,6 ppm? ¿Cuántos gramos de fluoruro de sodio (NaF) contienen esta cantidad de fluoruro?

1.26. La concentración en volumen de los gases inertes en aire seco es la siguiente: He, 5,24 ppm; Ne, 18,18 ppm; Ar, 0,934%; Kr, 1,14 ppm; Xe, 87 ppb.

a) Sabiendo que una concentración de Helio 5,24 ppm significa 5,24 μL de He por litro de aire, usando la ley de los gases ideales del problema 1.5, hallar cuántos moles de helio hay en 5,24 μL a 25 °C y 1 atm. Este número es la molaridad del helio en el aire.
b) Hallar las concentraciones molares de Ar, Kr y Xe en aire a 25 °C y 1 atm.

Preparación de disoluciones

1.27. ¿Cuántos gramos de ácido bórico ($B(OH)_3$, MF 61,83) se han de tomar para preparar 2,00 L de una disolución 0,050 0 M? ¿Qué tipo de recipiente se debe usar para preparar esta disolución?

1.28. Describir cómo se prepararían aproximadamente dos litros de ácido bórico, $B(OH)_3$ 0,050 0 M.

1.29. ¿Qué volumen máximo de disolución de hipoclorito sódico (NaOCl) 0,25 M se podría preparar diluyendo 1,00 L de NaOCl 0,80 M?

1.30. ¿Cuántos gramos de NaOH (MF 40,00) del 50% p se tienen que diluir a un litro para obtener una disolución de NaOH 0,10 M?

1.31. Sabiendo que el ácido sulfúrico acuoso concentrado del 98% p en H_2SO_4 tiene una concentración 18,0 M:

a) ¿Cuántos mL de este reactivo se deben diluir a 1,00 L para obtener H_2SO_4 1,00 M?

b) Calcular la densidad del H_2SO_4 del 98,0% p.

1.32. ¿Cuál es la densidad de una disolución acuosa del 53,4% p de NaOH, si al diluir 16,7 mL de esta disolución a 2,00 L se obtiene una disolución de NaOH 0,169 M?

Disoluciones y estequiometría

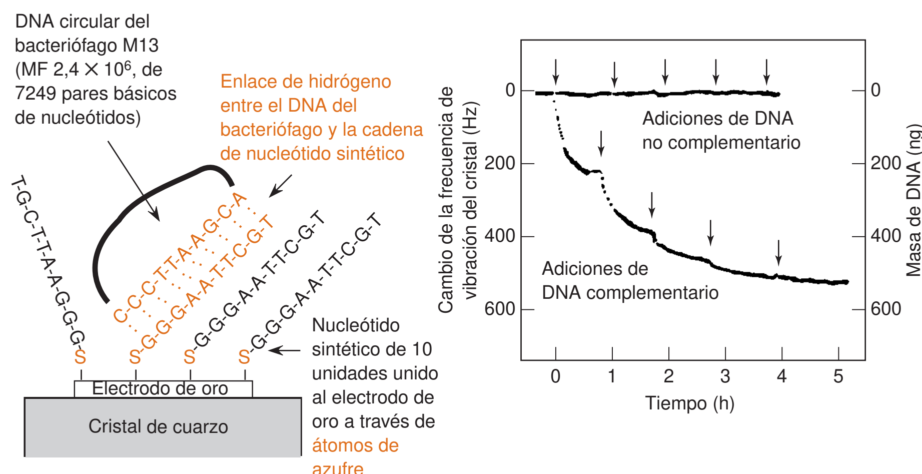
1.33. ¿Cuántos mililitros de H_2SO_4 3,00 M se necesitan para reaccionar con 4,35 g de un sólido que contiene $Ba(NO_3)_2$ en un 23,2% p, si tiene lugar la reacción $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4(s)$?

1.34. ¿Cuántos gramos de una disolución acuosa de HF del 0,491% p hay que tomar para tener un exceso del 50% del que reacciona con 25,0 mL de Th^{4+}, 0,023 6 M, según la reacción $Th^{4+} + 4F^- \rightarrow ThF_4(s)$?

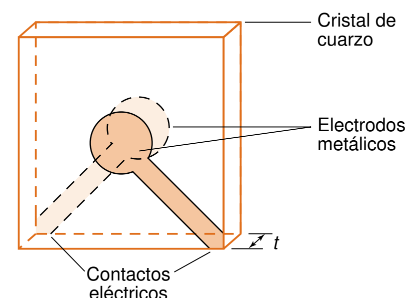
Instrumentos de laboratorio

2

Cómo pesar femtomoles de DNA



***Izquierda*: Nucleótidos sintéticos unidos a la superficie de un electrodo de oro, depositado sobre un cristal de cuarzo, que se sumerge en una disolución acuosa a 50 °C. La cadena sintética puede unirse a una secuencia complementaria de ácidos nucleicos del DNA del bacteriófago, por formación de puentes de hidrógeno entre G y C, y entre A y T. *Derecha*: Las flechas indican unión de porciones iguales de DNA. La curva de abajo ilustra los cambios de frecuencia que ocurren cuando se añade DNA de secuencia complementaria. Las adiciones de DNA complementario reducen la frecuencia de vibración del cristal pero la respuesta es menor a medida que el electrodo se satura de DNA. La curva de arriba muestra la falta de respuesta cuando se añade DNA no complementario.** [Y. Okahata, Y. Matsunobu, K. Ijiro, M. Mukae, A. Murakami y K. Makino, «Hybridization of Nucleic Acids Immobilized on a Quartz Crystal Microbalance», *J. Am. Chem. Soc.*, **1992,** *114*, 8299.]



Si se aplica una presión a un cristal de cuarzo, se genera un voltaje entre las caras del cristal. Este fenómeno se denomina *efecto piezoeléctrico.* Y al revés, si se plica un voltaje sinusoidal entre los electrodos metálicos, el cristal vibra con una frecuencia $F = (1\,679\ \text{Hz}\cdot\text{m})/t$, donde t es el grosor del cristal. Si se deposita una capa de masa m (gramos) sobre un área A (m^2) de la superficie del cristal, su frecuencia disminuye en $\Delta F = (2{,}3 \times 10^{-10})F^2m/A$. Un cristal de 10 MHz cubierto de 1 μg de material en 1 cm^2 cambia su frecuencia de vibración en 230 Hz.

Un cristal de cuarzo vibrante del tipo que mide el tiempo en los relojes de pulsera y en los ordenadores se puede emplear como un instrumento muy sensible para medir masas muy pequeñas. Cuando una sustancia se *adsorbe* (se une) a la superficie del cristal, la frecuencia de vibración del cristal cambia proporcionalmente a la masa adsorbida.

La figura muestra cómo uno de esos cristales puede detectar nanogramos de una molécula específica de *ácido desoxirribonucleico* (DNA, o sea, el material genético) de un *bacteriófago* (un virus que ataca las bacterias). El cristal se recubre de una cadena sintética de diez nucleótidos (llamados C, G, A y T), escogidos de modo que formen enlaces con una secuencia complementaria del DNA del bacteriófago. Cuando el cristal se sumerge en una disolución que contiene muchas moléculas diferentes de DNA, las moléculas complementarias se unen al cristal, y hacen disminuir su frecuencia de vibración. Un cambio de frecuencia de 550 Hz corresponde a 590 ng (0,25 pmol) de DNA. La cantidad más pequeña que se puede detectar por este sistema es aproximadamente 25 ng, o sea, unos 11 fmol.[1,2,3]

La Química analítica abarca desde procedimientos químicos sencillos «de vía húmeda» a elaborados métodos instrumentales. Este capítulo describe los aparatos básicos de un laboratorio y los procedimientos propios de las medidas químicas.

2.1 Manejo seguro y ético de sustancias químicas y residuos

La experimentación química, como la conducción de un coche o el trabajo doméstico, conlleva riesgos. *La principal regla de seguridad es familiarizarse con los riesgos propios de lo que se va a hacer, y no hacer algo que se considera peligroso (o lo considera el profesor).* Ante una operación que se cree peligrosa, lo primero que hay que hacer es estudiarla, y no continuar hasta que se tenga la seguridad de que se han adoptado las precauciones razonables.

La conservación de un planeta habitable exige que reduzcamos la producción de residuos, y que los retiremos de forma responsable a medida que se van generando (recuadro 2.1).[4] El reciclado de productos químicos, que se lleva a cabo en la industria tanto por motivos económicos como éticos, también debe ser una cuestión importante del control de la contaminación en todos los laboratorios.

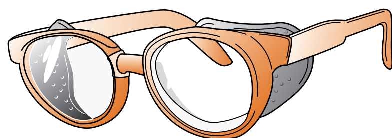


Figura 2.1 Gafas o lentes de seguridad con protectores laterales, que se deben utilizar siempre en todos los laboratorios.

Antes de emprender un trabajo hay que familiarizarse con las medidas de seguridad que existen en el laboratorio. Siempre se deben llevar gafas o lentes de seguridad con protectores laterales (figura 2.1), para proteger los ojos del impacto de líquidos y vidrios que pueden volar por el aire cuando menos se espera. No se recomienda el uso de lentes de contacto en el laboratorio, porque entre las lentes y el ojo pueden alojarse productos químicos corrosivos. Para proteger la piel frente a derrames de ciertos líquidos y contra llamas se recomienda utilizar una bata de laboratorio de material no inflamable, así como usar guantes de goma contra salpicaduras cuando se vierten ácidos concentrados. Nunca se debe comer en los laboratorios.

Limitaciones de las guantes: En 1997, en el conocido Colegio Universitario de Darmouth murió a los 48 años de edad una profesora de Química, Karen Wetterhahn, a causa de una gota de dimetilmercurio absorbida a través del látex de los guantes que llevaba. Muchos compuestos orgánicos atraviesan la goma con facilidad. Wetterhahn era una experta en bioquímica de metales y fue la primera mujer profesora de Química en Darmouth. Era madre de dos niños, y desempeñó un importante papel en la incorporación de la mujer a la ciencia y a la ingeniería.

Los disolventes orgánicos, los ácidos concentrados y el amoníaco que producen vapores tóxicos se deben manejar únicamente en una vitrina. La corriente de aire hacia el interior de la vitrina saca los vapores del laboratorio. Al mismo tiempo, en la vitrina se diluyen los vapores en el aire antes de ser expulsados por la chimenea del tejado. En cualquier caso, no se deben producir grandes cantidades de vapores tóxicos en la vitrina. Se requiere una mascarilla cuando se manejan sólidos finalmente pulverizados, que podrían producir una nube de polvo inhalable.

Se debe limpiar inmediatamente el sitio donde se derrame una sustancia química, para evitar que pueda tocarla, de forma accidental, cualquier otra persona. Si alguna sustancia química entra en contacto con la piel, lo normal, ante todo, es lavar la zona afectada con mucha agua. Para evitar salpicaduras en el cuerpo o en los ojos se debe saber donde encontrar y cómo utilizar la ducha de emergencia y el lavabo de ojos. También se debe saber manejar el extintor de incendios y cómo usar una manta de emergencia para extinguir un fuego que haya prendido en los vestidos. Debe haber disponible un botiquín de primeros auxilios y se debe saber donde buscar el médico de urgencia.

Todos los recipientes deben llevar etiquetas con la indicación de lo que contienen. Una botella sin etiqueta, olvidada en un frigorífico o armario, representa un problema de eliminación caro, porque se deberá analizar su contenido antes de tirarlo según las normas. El *National Fire Protection Association* tiene un sistema de etiquetado, como se ilustra en la

Recuadro 2.1 Eliminación de residuos químicos

Si se tiran sin cuidado, muchas sustancias químicas que usamos son frecuentemente perjudiciales para las plantas, los animales y las personas. En cada práctica de laboratorio, el profesor debe fijar procedimientos seguros para eliminar los residuos. Las opciones pueden ser las siguientes: (1) verterlas en la pila y diluirlas con agua del grifo, (2) guardar el residuo para tirarlo luego a un vertedero autorizado, (3) transformar el residuo en otro menos peligroso y después verterlo a la pila, o guardarlo para tirarlo a un vertedero, y (4) reciclarlo. *Nunca se deben mezclar entre sí residuos químicamente incompatibles, y todos los recipientes de residuos deben estar etiquetados con la indicación de la cantidad e identidad de su contenido.* En los contenedores de residuos se debe indicar si su contenido es inflamable, tóxico, corrosivo, reactivo o de propiedades nocivas.

Basten unos pocos ejemplos para ilustrar las diferentes maneras de tratar los residuos de un laboratorio.[5] El dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) se reduce a Cr^{3+} con hidrogenosulfito de sodio ($NaHSO_3$), se trata con hidróxido para insolubilizarlo como $Cr(OH)_3$, y se evapora a sequedad antes de llevarlo a un vertedero. Los residuos de ácidos se mezclan con residuos de bases hasta la casi neutralidad (determinada con papel de pH), y después se tira la mezcla al desagüe. El yodato residual (IO_3^-) se reduce a I^- con $NaHSO_3$, se neutraliza con una base, y se vierte al desagüe. Los residuos de disoluciones de Pb^{2+} se tratan con metasilicato de sodio (Na_2SiO_3) para precipitar el $PbSiO_3$, que se puede filtrar y luego se tira a un vertedero. Los residuos de oro y plata se tratan para recuperar los metales.[6] Los gases tóxicos, que se desprenden en una campana de humos, se burbujean a través de una trampa química o se queman en una llama para impedir que salgan de la vitrina.

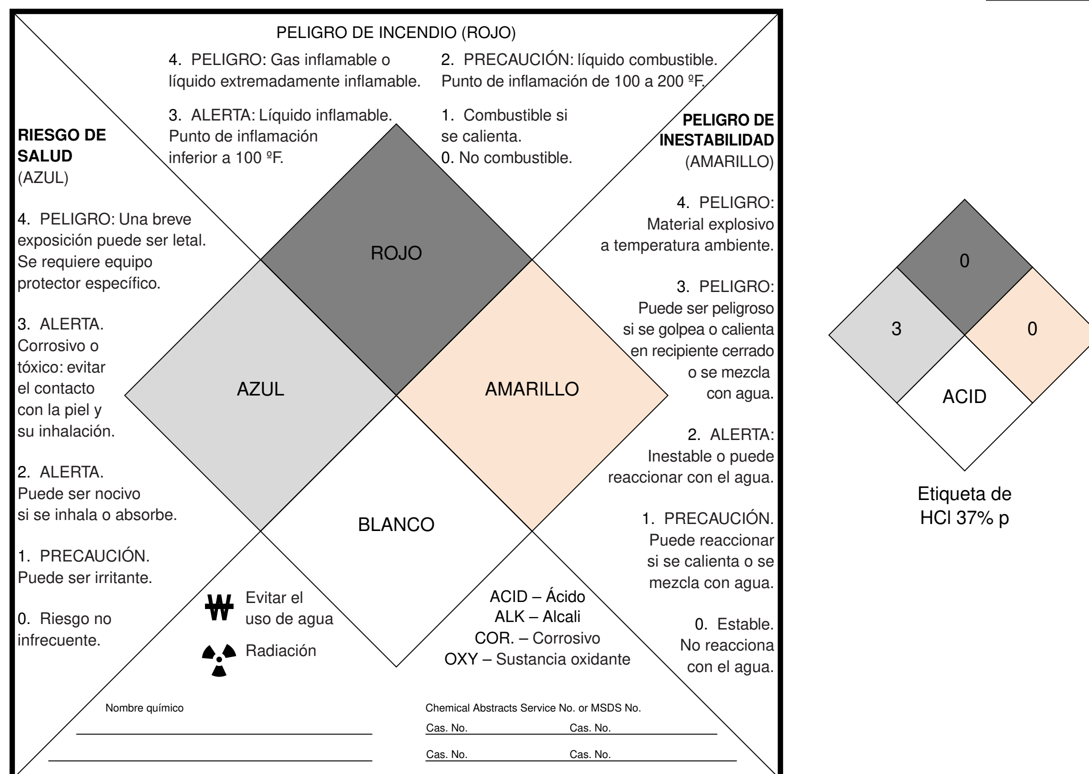


Figura 2.2 Etiqueta de riesgos de las sustancias químicas usada por la National Fire Protection Association. El número en el extremo superior del rombo indica grados de riesgo de incendio desde 0 (no combustible) a 4 (gas inflamable o líquido extremadamente inflamable). El número a la izquierda indica los riesgos para la salud desde 0 (inocuo) a 4 (letal, aun tras breve exposición a él), y los números a la derecha los grados de estabilidad desde 0 (estable) a 4 (explosivo a temperatura ambiente). Las notas en la parte baja dan información descriptiva como «ácido», «álcali», «corrosivo», «oxidante», «radiactivo» y «evitar el uso de agua».

figura 2.2, que identifica los riesgos asociados a los contenidos de botellas y depósitos de reactivos. Los productos químicos vendidos en los Estados Unidos van acompañados de una hoja de datos de seguridad del producto suministrado, donde se indican los riesgos conocidos que tiene y las precauciones necesarias para usarlo. Al mismo tiempo, se dan normas de primeros auxilios e instrucciones en caso de fugas o derrames.

2.2 Cuaderno de laboratorio

La principal función de un cuaderno de laboratorio es dejar constancia *de lo que se hizo y observó,* de manera que pueda *entenderlo un tercero*. El mayor error, que cometen incluso científicos experimentados, es tomar notas incompletas o ininteligibles. El uso de *frases completas* es un excelente modo de evitar descripciones incompletas.

Los estudiantes principiantes a menudo encuentra útil escribir una descripción completa de una experiencia, detallando la finalidad, métodos, resultados, y conclusiones. Preparar el cuaderno donde se van a anotar los datos numéricos antes de entrar al laboratorio es un modo excelente de preparar un trabajo experimental. Es una buena práctica escribir la ecuación química ajustada de todas las reacciones que se van a usar. Esta práctica ayuda a entender lo que se hace, y puede poner de manifiesto lo que no se entiende de lo que se está haciendo.

La medida de la «verdad» científica es la posibilidad de que otros puedan reproducir una experiencia. Un buen cuaderno de laboratorio debe contener todo lo que se ha hecho y observado y, de esta manera, permitir que cualquier otro lo pueda repetir.

Se debe anotar en el cuaderno los nombres de los discos y archivos de ordenador donde se guardan los programas y los datos. Se debe pegar en el cuaderno copias impresas de los datos importantes guardados en el ordenador. El tiempo de vida de una página impresa es, al menos, un orden de magnitud mayor que el tiempo de vida en un disco magnético.

El cuaderno de laboratorio debe

1. Contener lo que se hace.
2. Contener lo que se observa.
3. Ser inteligible para cualquiera que lo lea.

Puede ser que alguien haga un importante descubrimiento algún día, y quiera registrar una patente. El cuaderno de laboratorio es el testimonio legal de ese descubrimiento. Con esa finalidad, cada página del cuaderno de laboratorio debe estar firmada y datada. Cualquier cosa que pueda tener importancia debe ser firmada y datada por una segunda persona.

2.3 Balanza analítica

Una *balanza electrónica* consta de un electroimán para equilibrar la carga depositada sobre un platillo. La figura 2.3a muestra una balanza para análisis químico de una capacidad de 100–200 g y una sensibilidad de 0,01–0,1 mg. La *sensibilidad* es el incremento de masa más pequeño que puede medir. La microbalanza de la figura 2.3b pesa miligramos con una sensibilidad de 0,1 μg.

Para pesar una sustancia química se coloca primero un recipiente limpio en el platillo de la balanza.[7] La masa del recipiente vacío se llama **tara**. En la mayoría de las balanzas hay un botón para ajustar la tara a 0. Luego se añade al recipiente la sustancia química y se lee de nuevo la masa. Si no hay un dispositivo automático de tara, al peso del recipiente lleno se le resta la tara. *Los productos químicos nunca se deben colocar directamente sobre el platillo de la balanza.* Esta precaución protege la balanza de la corrosión y permite recuperar todo el producto pesado.

Pesada por diferencia.

Un procedimiento alternativo es el llamado «pesada por diferencia», que se usa a menudo y que es estrictamente necesario en el caso de reactivos **higroscópicos** (que absorben rápidamente humedad del aire). Consiste en pesar primero el frasco cerrado que contiene el reactivo seco. Después, pesar rápidamente una porción del reactivo al recipiente vacío donde se va a pesar. Cerrar el frasco y pesarlo de nuevo. La diferencia es la masa del reactivo tomado del frasco.

Funcionamiento

Un objeto depositado en una balanza desplaza el platillo hacia abajo con una fuerza igual a $m \times g$, donde m es la masa del objeto y g la aceleración de la gravedad. La balanza electrónica utiliza una fuerza electromagnética opuesta para llevar de nuevo el platillo a su posición original. La corriente eléctrica necesaria para producir esa fuerza es proporcional a la masa, cuyo valor se muestra en una pantalla digital.

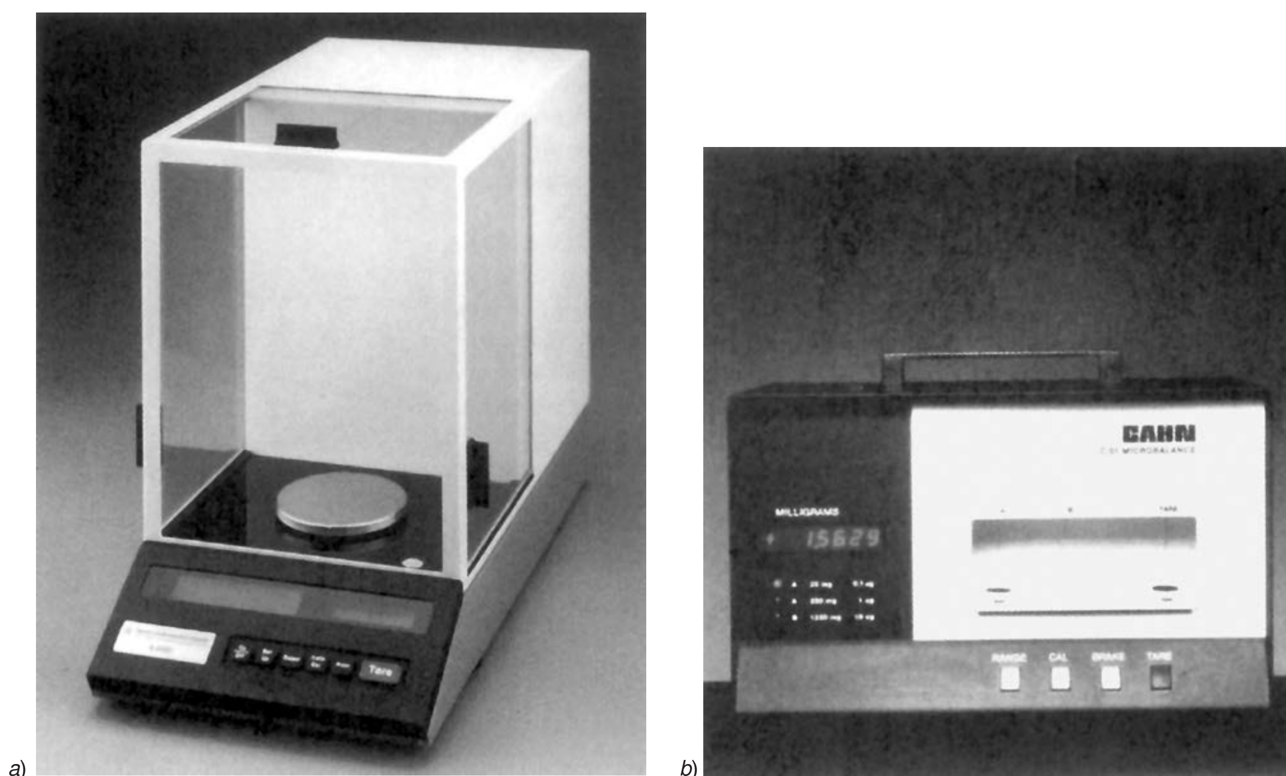


Figura 2.3 Balanzas analíticas electrónicas que miden masas hasta *a*) 0,1 mg o (*b*) 0,1 μg. [Con autorización de Fisher Scientific, Pittsburgh, PA.]

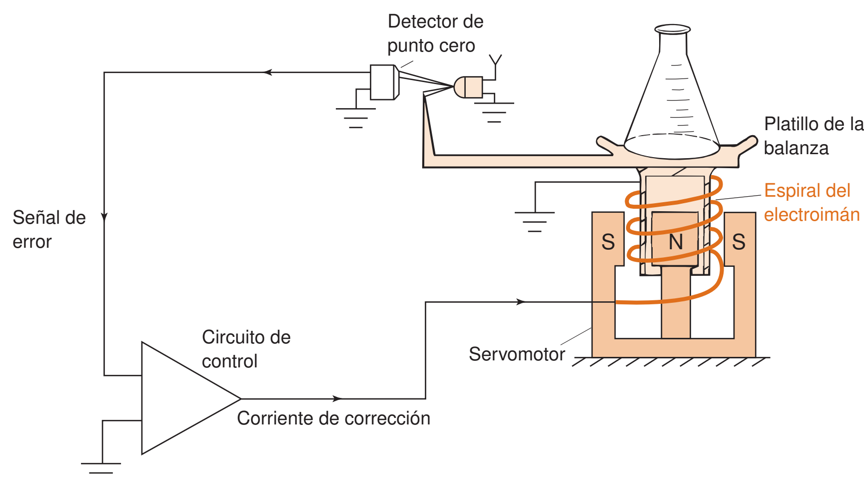


Figura 2.4 Balanza electrónica. El desplazamiento del platillo de la balanza y la correspondiente señal de error hace que el circuito de control genere una corriente de corrección. A continuación el electroimán fuerza a que el platillo vuelva a su posición inicial. N y S significan los polos norte y sur del imán. [R. M. SCHOONOVER, «A Look at the Electronic Analytical Balance», *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 973A. Para información adicional, véase B. B. JOHNSON y J. D. WELLS, «Cautions Concerning Electronic Analytical Balances», *J. Chem. Ed.*, **1986**, *63*, 86.]

Cuando se coloca una masa sobre el platillo, como se ve en la figura 2.4, el detector de 0 detecta un desplazamiento y envía una señal de error al circuito, que genera una corriente de corrección. Esta corriente circula por la espira que está debajo del platillo de la balanza, creando un campo magnético que es repelido por el imán permanente que se encuentra debajo del platillo. A medida que aumenta ese desplazamiento, la señal del detector de 0 va disminuyendo. La corriente de corrección necesaria para llevar al sistema a su posición inicial es proporcional a la masa depositada sobre el platillo.

La figura 2.5 muestra el funcionamiento de una *balanza mecánica* monoplato más antigua, pero todavía común, que usa pesas patrón y una cruz para medir la masa del objeto que se coloca sobre el platillo. La cruz está suspendida sobre una *cuchilla*. La masa del platillo, que pende de un punto de la cruz (otra cuchilla) situado a la izquierda, está compensada por un contrapeso situado a la derecha. Un objeto colocado sobre el platillo lo desplaza hacia abajo. Se accionan, entonces, los mandos que permiten quitar pesas de un soporte situado encima del platillo y solidario con él dentro de la balanza. La cruz de la balanza vuelve a casi su posición original después de quitar las pesas del soporte, que tienen aproximadamente la misma masa que el objeto colocado sobre el platillo. La pequeña diferencia restante respecto a la posición original se puede leer en una escala óptica, cuyo valor se añade al obtenido con los mandos de pesas.

Una balanza mecánica debe estar en posición de reposo cuando se carga o descarga el plato y de semirreposo cuando se modifican las pesas. Esta práctica impide fuerzas bruscas que desgastan las aristas de las cuchillas y disminuyen la sensibilidad de la balanza.

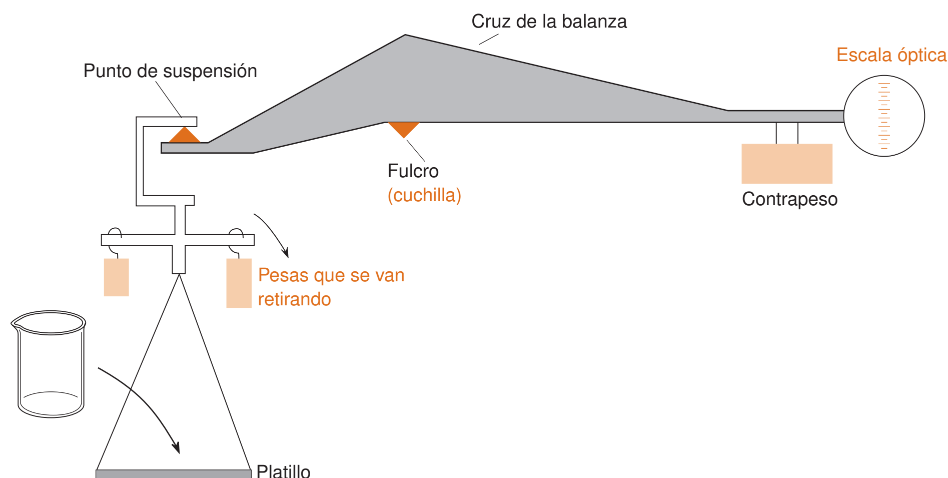


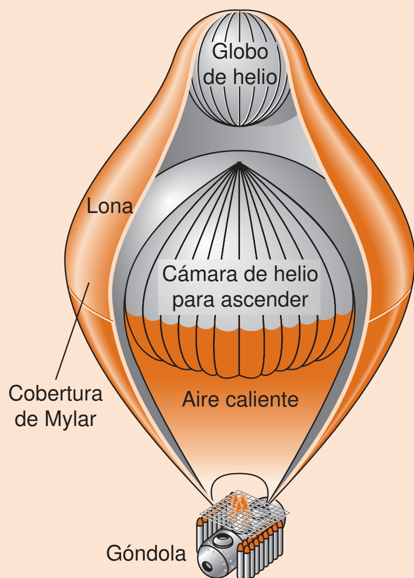
Figura 2.5 Balanza mecánica monoplato. Después de colocar un objeto en el platillo de la balanza, el operador va retirando pesas hasta que la cruz de la balanza vuelve lo más cerca posible de su posición original. La pequeña desviación restante se lee en la escala óptica.

Tabla 2.1 **Tolerancias de las pesas de una balanza de laboratorio**[a]

Denominación	Tolerancia (mg)		Denominación	Tolerancia (mg)	
Gramos	Clase 1	Clase 2	Miligramos	Clase 1	Clase 2
500	1,2	2,5	500	0,010	0,025
200	0,50	1,0	200	0,010	0,025
100	0,25	0,50	100	0,010	0,025
50	0,12	0,25	50	0,010	0,014
20	0,074	0,10	20	0,010	0,014
10	0,050	0,074	10	0,010	0,014
5	0,034	0,054	5	0,010	0,014
2	0,034	0,054	2	0,010	0,014
1	0,034	0,054	1	0,010	0,014

a. Las tolerancias están definidas en el estándar E 617 de la ASTM (American Society for Testing and Materials). Las clases 1 y 2 son las más exactas. Las clases 3-6, que no están dadas en esta tabla, tienen tolerancias mayores.

Efecto boya. El *Breitling Orbiter 3* fue el primer globo que voló alrededor del mundo en 1999. Los globos anteriores no pudieron llevar suficiente propano para ese viaje. El diseño del *Breitling Orbiter 3* mantiene una gran cámara interior de He a temperatura lo más constante posible, de modo que las variaciones de flotación entre el día caliente y la noche fría son mínimas. Durante el día el sol calienta la cámara de helio que se expande, aumentando por consiguiente el *efecto boya,* y su capacidad para mantener la nave en el aire. Si la temperatura aumenta demasiado, una hélice movida por energía solar introduce aire frío para evitar que la nave suba a una altura excesiva. Por la noche, la cámara de He se enfría y encoge, reduciéndose el *efecto boya*. Para que el globo mantenga su altura por la noche, se requiere suministrar calor mediante combustión de propano. Un diseño de doble pared reduce el enfriamiento de la cámara de helio por radiación, y disminuye así el consumo de propano.



Evitar errores de pesada

Conviene usar un pañuelo o toallita de papel para manipular el recipiente que se va a pesar, porque las huellas dactilares pueden variar su masa. Las muestras deben estar a temperatura ambiente para evitar errores a causa de corrientes de convección del aire. Una muestra que se ha secado en una estufa necesita unos treinta minutos para que se enfríe a la temperatura ambiente. Hay que colocar la muestra en un desecador mientras se enfría para evitar que pueda absorber humedad ambiental. Las puertas de cristal de la balanza de la figura 2.3 deben estar cerradas mientras se pesa, para evitar corrientes que afecten a la lectura. Muchas balanzas que se cargan por arriba tienen una caja de plástico alrededor del platillo para protegerlo de corrientes. Las balanzas más sensibles deben colocarse sobre una mesa pesada, como una de mármol, por ejemplo, para disminuir las vibraciones. Las balanzas van provistas de tornillos para ajustar la posición horizontal y un nivel de burbuja para asegurarse de que estén niveladas. Se debe proteger de polvo el espacio entre la espira y el imán permanente del servomotor.

Muchas balanzas electrónicas llevan incorporadas pesas de calibrado. Accionando la operación de calibrado automático, el instrumento coloca una pesa en la estructura que soporta la carga, y mide la corriente necesaria para equilibrar la pesa. Las balanzas electrónicas menos caras se calibran en fábrica, donde la fuerza de la gravedad puede que no sea la misma que en un laboratorio determinado. (La aceleración de la gravedad varía en un margen de ~0,1% entre diferentes localidades de los Estados Unidos.) Se puede comprobar el estado de calibrado de una balanza pesando una masa patrón. En la tabla 2.1 están tabuladas *tolerancias* (las desviaciones permitidas) de patrones de masa. También se puede comprobar si los materiales magnéticos afectan a la balanza electrónica acercando un imán al platillo vacío, y observando si hay un desplazamiento del cero. Los campos electromagnéticos de instrumentos cercanos pueden afectar a las lecturas.

Efecto boya

Cuando se pesa un objeto que desplaza un volumen determinado de aire, la masa aparente del objeto es menor que la masa real en una cantidad que es igual a la masa del aire desplazado. El mismo efecto se presenta durante el calibrado de una balanza electrónica o mecánica con pesas patrón. La fuerza aparente que disminuye la masa medida se llama **efecto boya**.[8] Se requiere una corrección de masa siempre que la densidad del objeto pesado no sea igual a la densidad de las pesas patrón. Si la masa leída en una balanza es m', la verdadera masa m del objeto pesado en el vacío viene dada por[9]

Ecuación del efecto boya :

$$m = \frac{m'\left(1 - \frac{d_a}{d_p}\right)}{\left(1 - \frac{d_a}{d}\right)} \qquad \textbf{(2.1)}$$

donde d_a es la densidad del aire (0,001 2 g/mL) a una atmósfera y 25 °C,[10] d_p es la densidad de las pesas de calibrado (que suele ser 8,0 g/mL), y d es la densidad del objeto que se pesa.

Ejemplo Corrección del efecto boya

El compuesto llamado «tris» se usa en el laboratorio como *patrón primario* para medir la concentración de disoluciones ácidas. El volumen del ácido necesario para reaccionar con una masa conocida de «tris» nos permite calcular la concentración del ácido. Hallar la verdadera masa de «tris» (densidad igual a 1,33 g/mL) si la masa aparente pesada en aire es 100,00 g.

SOLUCIÓN Suponiendo que las pesas de la balanza tienen una densidad de 8,0 g/mL y la densidad del aire es 0,001 2 g/mL, hallamos la verdadera masa usando la ecuación 2.1:

$$m = \frac{100{,}00\ \text{g}\left(1 - \frac{0{,}001\ 2\ \text{g/mL}}{8{,}0\ \text{g/mL}}\right)}{1 - \frac{0{,}001\ 2\ \text{g/mL}}{1{,}33\ \text{g/mL}}} = 100{,}08\ \text{g}$$

Si no corrigiésemos el efecto boya, creeríamos que la masa de «tris» es un 0,08% menor que la masa real y diríamos que la molaridad del ácido que reacciona con el tris es 0,08% menor que la molaridad real.

La figura 2.6 muestra la corrección de efecto boya para varias sustancias. Cuando se pesa agua, que tiene una densidad de 1,00 g/mL, y la balanza lee 1,000 0 g, la verdadera masa es 1,001 1 g. El error es 0,11%. En el caso del NaCl, con una densidad de 2,16 g/mL, el error es 0,04%; y en el caso del $AgNO_3$, con una densidad de 4,45 g/mL, el error sólo es del 0,01%.

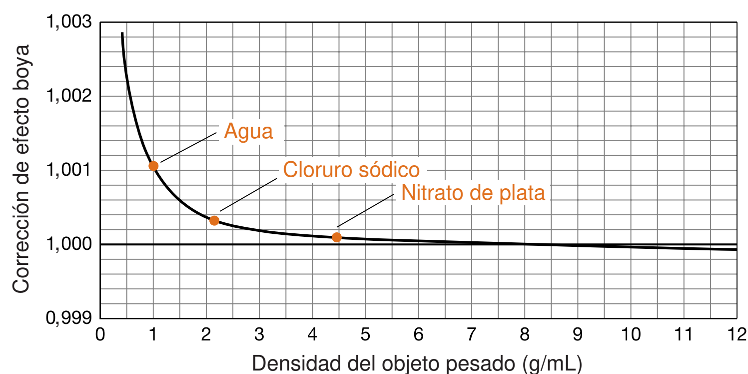


Figura 2.6 Corrección de efecto boya, suponiendo d_a = 0,001 2 g/mL, y d_p = 8,0 g/mL. La masa aparente medida en aire (1,000 0 g) se multiplica por la corrección del efecto boya para hallar la verdadera masa.

2.4 Buretas

La **bureta** de la figura 2.7a es un tubo de vidrio fabricado con precisión que tiene una graduación que permite medir el volumen de líquido vertido a través de una llave (válvula) en su extremo inferior. Los números inscritos en la bureta aumentan de arriba abajo (con la marca de 0 mL cerca del extremo superior). Si el nivel inicial del líquido es 0,83 mL y el nivel final es 27,16 mL, entonces se han vertido 27,16 − 0,83 = 26,33 mL.

Las buretas de clase A (la calidad más exacta) garantizan que cumplen las tolerancias de la tabla 2.2. Si la lectura en una bureta de 50 mL es de 27,26 mL, el volumen real puede ser cualquiera entre los valores de 27,21 y 27,11 mL y seguir estando dentro de la tolerancia de ±0,05 mL certificada por el fabricante.

Tabla 2.2 **Tolerancias de buretas de clase A**

Volumen de la bureta (mL)	Graduación mínima (mL)	Tolerancia (mL)
5	0,01	±0,01
10	0,05 ó 0,02	±0,02
25	0,1	±0,03
50	0,1	±0,05
100	0,2	±0,10

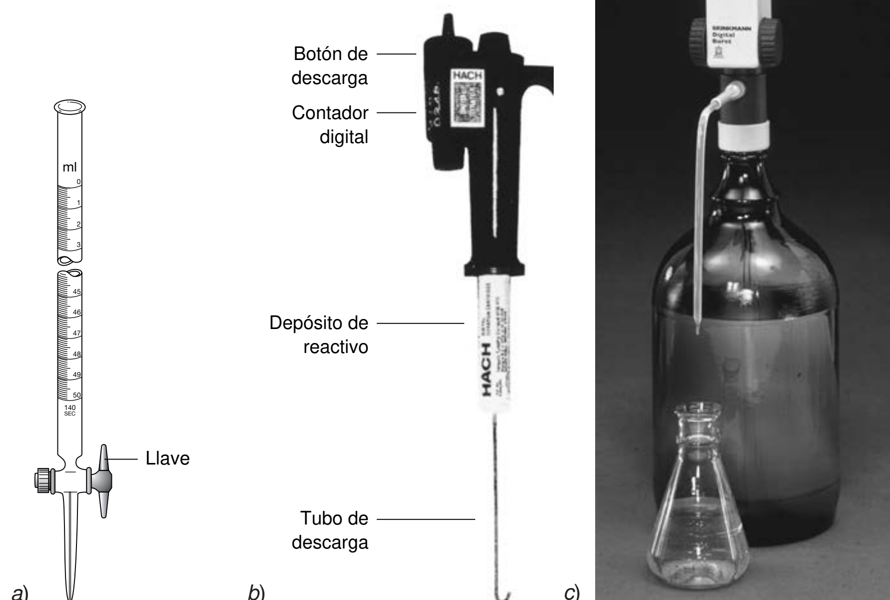


Figura 2.7 *a*) Bureta de vidrio. [Cortesía de A. H. Thomas Co., Philadelphia, PA.] *b*) Un valorador digital, con depósito de plástico que contiene la disolución de reactivo, desempeña la misma función que una bureta de vidrio para hacer análisis de campo. [Cortesía de Hach Co., Loveland, CO.] *c*) Bureta electrónica, alimentada por pila y con lectura digital, que vierte incrementos de 0,01 mL de una botella de reactivo. Este dispositivo se puede usar para valoraciones precisas de campo. [Cortesía de Cole-Parmer Co., Niles, IL.]



Figura 2.8 Bureta con el menisco a 9,68 mL. Estimar la lectura en una escala hasta la décima de una división. Esta bureta tiene divisiones de 0,1 mL, por tanto estimamos la lectura hasta 0,01 mL.

Consejos para usar la bureta:

- Lavar la bureta con disolución nueva.
- Eliminar cualquier burbuja de aire antes de usarla.
- Verter el líquido lentamente.
- Verter fracciones de gota cerca del punto final.
- Leer la parte baja del menisco cóncavo.
- Estimar las lecturas hasta un décimo de una división.
- Evitar el error de paralaje.
- Tener en cuenta el grosor de las rayas al hacer una lectura.

Cuando se lee el nivel de un líquido en una bureta, el ojo debe estar a la misma altura que la superficie libre del líquido. Si el ojo está demasiado alto, el líquido parece estar más alto de lo que realmente está. Si el ojo está demasiado bajo, el líquido también aparece demasiado bajo. El error que se comete cuando el ojo no está a la misma altura que el líquido se llama **error de paralaje**.

La superficie de la mayoría de los líquidos, forma un **menisco** cóncavo, como el que se muestra en la figura 2.8. Es útil usar una cinta adhesiva negra pegada sobre una cartulina blanca como fondo para precisar la posición del menisco. Para ello, hay que mover la cinta negra de abajo a arriba acercándose al menisco. La base del menisco se oscurece cuando se le acerca la cinta, y esto permite verlo más fácilmente. Las disoluciones muy coloreadas puede parecer que tienen dos meniscos. En esos casos, se puede usar cualquiera de los dos para hacer la medida. Dado que los volúmenes se determinan restando una lectura de otra, lo importante es leer la posición del menisco de una forma reproducible (siempre de la misma manera). Se debe estimar siempre la lectura con una aproximación de la décima de una división entre dos rayas.

Las divisiones de una bureta normalmente tienen un grosor que *no es despreciable* en comparación con la distancia entre ellas. El grosor de las rayas de una bureta de 50 mL corresponde aproximadamente a 0,02 mL. Para usar una bureta de la forma más exacta posible, se debe escoger la localización del «cero» respecto a una división. Por ejemplo, uno puede decir que el nivel del líquido está *en una división* cuando la base del menisco toca exactamente *el borde superior* de la misma. Por tanto, cuando el menisco está *en la base* de esa división, la lectura es 0,02 mL mayor.

En las proximidades del punto final de una valoración hay que procurar añadir menos de una gota cada vez que se añade reactivo desde la bureta. Haciéndolo así, se puede determinar con mayor precisión el punto final (una gota de una bureta de 50 mL es aproximadamente 0,05 mL). Para verter menos de una gota a un matraz, hay que abrir con cuidado la llave hasta que cuelgue del pico de la bureta sólo parte de una gota (algunos prefieren abrir y cerrar rápidamente la llave para sacar parte de una gota). A continuación se toca la pared interior del

matraz con la punta de la bureta, de modo que la gota pase al matraz. Luego se inclina con cuidado el matraz de modo que el líquido principal lave la zona donde se añadió la gota. Finalmente se rota suavemente el matraz para homogeneizar su contenido. Hacia el final de una valoración, el matraz se debe hacer girar a menudo, para asegurar que las gotas del analito que hayan podido quedar sin reaccionar en las paredes se incorporen al resto de la disolución.

El líquido debe fluir de forma suave por las paredes de la bureta. La tendencia de un líquido a adherirse al vidrio es menor si se vierte el líquido lentamente ($<$20 mL/min). Si quedan adheridas muchas gotas a la pared de la bureta, ésta debe limpiarse con detergente y un cepillo apropiado. Si esta limpieza es insuficiente, llenar la bureta con una mezcla de peroxidisulfato y ácido sulfúrico.[11] Hay que tener cuidado con esta disolución, porque no sólo limpia la grasa de la bureta, sino que también es corrosiva si entra en contacto con la ropa o la piel. El material volumétrico de vidrio nunca se debe dejar con soluciones alcalinas, porque atacan al vidrio. Una disolución de hidróxido sódico al 5% p a 95 °C disuelve el vidrio Pyrex a una velocidad de 9 μm/hora.

Se pueden cometer errores si quedan burbujas de aire alojadas justo debajo de la llave (figura 2.9). Una burbuja que se encuentre allí al principio de una valoración puede llenarse de líquido a lo largo de la misma. Por consiguiente, parte del volumen indicado en la porción graduada de la bureta no pasará al matraz donde se hace la valoración. Las burbujas se pueden eliminar drenando la bureta durante un segundo o dos con la llave abierta. Una burbuja que se resista a salir se puede eliminar dando a la bureta una sacudida brusca mientras se la vacía en la pila.

Cuando se llena una bureta con una nueva disolución, es una excelente idea enjuagarla varias veces con pequeñas porciones de la disolución, y desechar los lavados. No es necesario llenar la bureta con la disolución de lavado. Simplemente basta inclinarla de modo que todas las superficies entren en contacto con el líquido de lavado. Se debe usar esta misma técnica con cualquier otro recipiente (como una pipeta o la cubeta de un espectrofotómetro) que se pueda usar sin necesidad de secarlo.

El *valorador digital* de la figura 2.7b es más cómodo de usar en el lugar donde se recogen las muestras, pero menos exacto que la bureta de vidrio. El contador indica cuánto reactivo se ha vertido. La precisión del 1% es 10 veces peor que la de una bureta de vidrio, pero muchas medidas no necesitan mayor precisión. La *bureta electrónica* alimentada por una batería de la figura 2.7c se acopla a una botella que contiene el reactivo y vierte hasta 99,99 mL en incrementos de 0,01 mL. En valoraciones que requieren la máxima precisión, en lugar del volumen dispensado con una bureta o una jeringa, hay que medir la *masa* del reactivo.[12] La masa se puede medir con más precisión que el volumen.

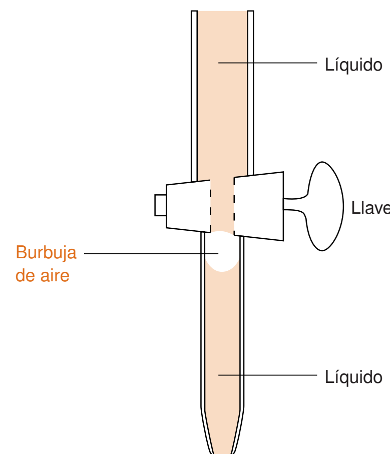


Figura 2.9 Las burbujas de aire que a veces quedan debajo de la llave de una bureta se deben eliminar antes de utilizar el aparato.

Precisión es la reproducibilidad de vertidos replicados. *Exactitud* es la diferencia entre el volumen vertido y el volumen que se desea verter. El apartado 3.4 trata estos conceptos

Valoraciones en microescala

Los profesores que deseen disminuir costos, reduciendo el consumo de reactivos y la generación de residuos, pueden preferir trabajar en «microescala». Una bureta barata para estudiantes se puede construir con una pipeta de 2 mL graduada en intervalos de 0,01 mL. El volumen se puede leer hasta una fracción de 0,001 mL, y las valoraciones se pueden llevar a cabo con una precisión del 1%. Se pueden encontrar más detalles en el *Journal of Chemical Education*.[13]

2.5 Matraces volumétricos (aforados)

Un **matraz volumétrico** está calibrado para contener un volumen determinado de disolución a 20 °C cuando la base del menisco toca el centro de la señal de enrase del cuello del matraz (figura 2.10, tabla 2.3). La mayoría de los matraces llevan grabado «TC 20 °C» que significa *contenedor* a 20 °C. (Otros tipos de material de vidrio, como una pipeta, están calibrados *para verter,* «TD», el volumen indicado.) La temperatura del recipiente es importante, porque tanto el vidrio como el líquido se dilatan cuando se calientan.

Para usar un matraz volumétrico, primero se disuelve la masa deseada del reactivo en el matraz con algo *menos* de líquido que volumen final, mediante una suave agitación. Después se añade más líquido, y se agita de nuevo la disolución. Se ajusta el volumen final con líquido tan homogeneizado como sea posible con el contenido del matraz. (Cuando dos líquidos diferentes se mezclan, de ordinario se produce un pequeño cambio de volumen. El volumen total *no* es la suma de los volúmenes que se mezclan. Haciendo girar el líquido cuando el matraz volumétrico está casi lleno antes de alcanzar el cuello del matraz, se minimizan los cambios de volumen cuando se añade las últimas gotas de líquido.) El

Tabla 2.3 Tolerancias de matraces volumétricos de clase A

Capacidad del matraz (mL)	Tolerancia (mL)
1	±0,02
2	±0,02
5	±0,02
10	±0,02
25	±0,03
50	±0,05
100	±0,08
200	±0,10
250	±0,12
500	±0,20
1 000	±0,30
2 000	±0,50

La dilatación térmica del líquido y del vidrio se trata en el apartado 2.9. El material de vidrio volumétrico está hecho de Pyrex, Kimax, u otro vidrio de baja dilatación, que puede ser secado sin problemas en una estufa calentada al menos a 320 ºC sin daño alguno,[14] aunque rara vez hay razones para secarlo por encima de 150 ºC.

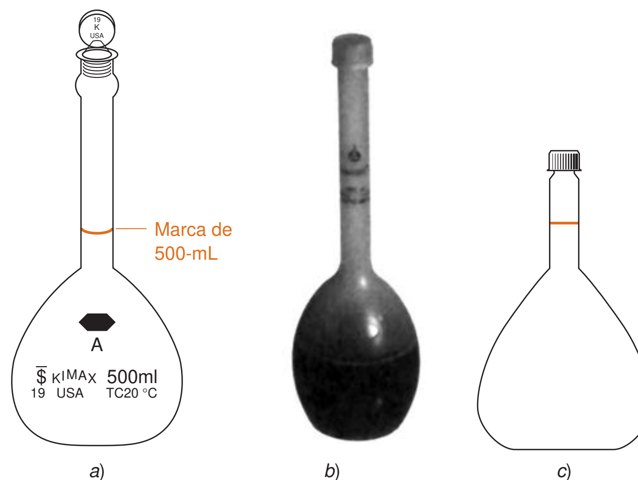


Figura 2.10 *a*) Matraz volumétrico de vidrio clase A. [Cortesía de A. H. Thomas Co., Philadelphia, PA.] *b*) Matraz volumétrico de polipropileno para análisis de trazas. [Cortesía de Fisher Scientific, Pittsburgh, PA.] Los matraces de clase A están dentro de las tolerancias que se indican en la tabla 2.3. Las tolerancias de la clase B son 2 veces mayores que las tolerancias de la clase A. *c*) Matraz volumétrico de cuello corto, con un tapón de rosca teflonado, que se puede utilizar en la balanza analítica de la figura 2.3a. El teflón protege el tapón del ataque químico.

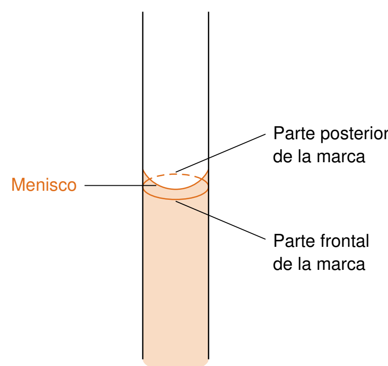


Figura 2.11 Posición adecuada del menisco: en el centro de la elipse formada por la parte frontal y posterior de la marca de calibración, cuando se observa desde arriba o desde abajo. Los matraces volumétricos y las pipetas aforadas se calibran de acuerdo con esa posición.

mejor modo de controlar la operación en añadir las últimas gotas de líquido con una pipeta, *no* con un frasco lavador. Finalmente, manteniendo apretado el tapón, invertir el matraz varias veces para asegurar una mezcla homogénea.

La figura 2.11 muestra cómo se ve el líquido cuando está en el *centro* de la señal de enrase de un matraz volumétrico o una pipeta. Las partes frontal y posterior de la señal de enrase forman una elipse, en cuyo centro se ve el menisco.

El vidrio se caracteriza por *adsorber* trazas de sustancias químicas, especialmente cationes. **Adsorción** significa adherirse a la superficie. (Por el contrario, **absorción** significa introducirse, como el agua empapa una esponja.) En trabajos críticos el material de vidrio se debe **lavar con ácidos**, para eliminar residuos de cationes adsorbidos en su superficie. Con este objeto, el material de vidrio se deja ya limpio en HCl 3-6 M (en una vitrina de gases) durante más de una hora. Después se enjuaga con agua destilada y, finalmente, se deja en agua destilada. El ácido se puede volver a usar varias veces, mientras se use sólo para material de vidrio limpio. El matraz volumétrico de polipropileno (PP) de la figura 2.10b está destinado al análisis de trazas (concentraciones de ppb), porque en los de vidrio se puede perder por adsorción parte del analito.

2.6 Pipetas y jeringas

No soplar para verter la última gota de una pipeta aforada.

Las **pipetas** vierten volúmenes conocidos de líquido. La *pipeta aforada* de la figura 2.12a está calibrada para verter un volumen fijo. La última gota de líquido no sale de la pipeta; *y no se debe soplar para verterla*. La *pipeta graduada* de la figura 2.10b está calibrada Si se usa para verter un volumen variable, digamos 5,6 mL, se puede empezar el vertido en la señal de 1,0 mL y terminarlo en la señal 6,6 mL. Una pipeta aforada es más exacta y sus tolerancias aparecen en la tabla 2.4.

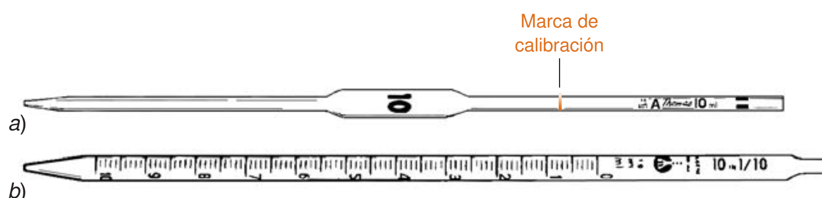


Figura 2.12 Pipetas comunes: *a*) aforada, *b*) graduada (Mohr). [Cortesía de A. H. Thomas Co., Philadelphia, PA.]

Utilización de una pipeta aforada

Usando una pera de goma, *y no la boca*, se succiona líquido hasta por encima de la señal de enrase. Este volumen de líquido se desecha y, si conviene, se repite la operación de nuevo para eliminar trazas de reactivos anteriores que pudieran quedar en la pipeta. Luego se toma un tercer volumen por encima de la señal de enrase y se retira rápidamente la pera tapando con el dedo índice el extremo de la pipeta. Mientras se retira la pera de goma, la pipeta se apoya suavemente contra el fondo del recipiente de donde se toma el líquido. De este modo se impide que el líquido fluya por debajo de la señal de enrase mientras se pone el dedo. (Alternativamente, se puede utilizar un dispositivo de succión automático que permanece unido a la pipeta.) El exceso de líquido de la pared exterior de la pipeta se seca con una toallita de papel limpia. *Con la punta de la pipeta, se toca la pared de un vaso* cualquiera, y se deja fluir el líquido hasta que la base del menisco llegue justo al centro de la señal de enrase, como se indica en la figura 2.11. Tocando la pared del vaso se consigue verter el líquido sin que queden restos en la punta de la pipeta después de haber enrasado

Después de enrasada, se pasa la pipeta al recipiente donde se va a verter el líquido, que se deja fluir lentamente por gravedad, *manteniendo la punta de la pipeta apoyada en la pared del recipiente.* Cuando el líquido deja de fluir, se mantiene la pipeta apoyada en la pared del recipiente durante unos pocos segundos más para completar el vertido. *No soplar la última gota*. La pipeta debe estar casi vertical al final del vertido. Después de usar una pipeta, ésta se debe lavar con agua destilada, o se la deja sumergida en agua hasta que se la vaya a limpiar. Nunca se debe dejar que se sequen las disoluciones dentro de una pipeta, porque es muy difícil eliminar los depósitos que se puedan formar en su interior.

Tabla 2.4 **Tolerancia de pipetas aforadas de clase A**

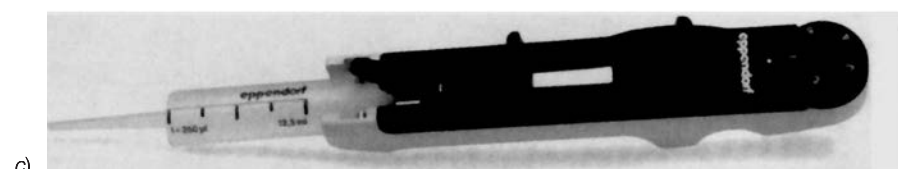
Volumen (mL)	Tolerancia (mL)
0,5	±0,006
1	±0,006
2	±0,006
3	±0,01
4	±0,01
5	±0,01
10	±0,02
15	±0,03
20	±0,03
25	±0,03
50	±0,05
100	±0,08

Micropipetas

Las micropipetas (figura 2.13) vierten volúmenes desde 1 a 1000 μL (1 μL = 10^{-6} L). El líquido se aloja en una punta de plástico desechable. Las puntas de polipropileno son estables a la mayoría de las disoluciones acuosas y de muchos disolventes orgánicos, excepto el cloroformo ($CHCl_3$). Las puntas no son resistentes a los ácidos nítrico o sulfúrico concentrados.

Para usar una micropipeta, primero hay que acoplar una nueva punta a la caña de la pipeta. Las puntas se guardan en una caja o en el dosificador, para que no se contaminen al tocarlas con los dedos. El volumen deseado se ajusta con el botón que se encuentra en el extremo de la pipeta. Después se aprieta el émbolo hasta el primer tope, que corresponde al volumen seleccionado, y, manteniendo la pipeta en posición *vertical*, se sumerge unos 3,5 mm en la disolución del reactivo y se suelta *lentamente* el émbolo para succionar líquido. Luego se saca la pipeta del líquido deslizando su punta por la pared del recipiente para eliminar el líquido que pueda quedar en el exterior de la punta de la pipeta. Para verter el líquido, se toca con la punta de la micropipeta la pared del frasco donde se va a verter y se aprieta suavemente el émbolo hasta el primer tope. Luego se espera unos segundos, para que el líquido de las paredes caiga hasta la punta, y se vuelve a apretar el émbolo para verter el resto del líquido. Es una buena práctica acondicionar una punta nueva tomando dos o tres porciones de reactivo, y desecharlas antes de tomar la definitiva. Las puntas se pueden tirar, o lavar bien con un frasco lavador y volverse a usar.

a)


c)


b)


Figura 2.13 *a*) Pipeta para microlitros con punta de plástico desechable. *b*) Mando de selección de volumen de una micropipeta *c*) Pipeta repetitiva®, que puede verter volúmenes prefijados entre 10 μL y 5 mL, hasta 48 veces a intervalos de 1 segundo, sin tener que volver a llenarla. [Cortesía de Brinkman Instruments, Westbury, NY.]

Tabla 2.5 Tolerancias de micropipetas, según el fabricante

	Para un 10% del volumen de la pipeta		Para un 100% del volumen de la pipeta	
Volumen de pipeta (μL)	Exactitud (%)	Precisión (%)	Exactitud (%)	Precisión (%)
Pipetas ajustables				
0,2–2	±8	±4	±1,2	±0,6
1–10	±2,5	±1,2	±0,8	±0,4
2,5–25	±4,5	±1,5	±0,8	±0,2
10–100	±1,8	±0,7	±0,6	±0,15
30–300	±1,2	±0,4	±0,4	±0,15
100–1 000	±1,6	±0,5	±0,3	±0,12
Pipetas fijas				
10			±0,8	±0,4
25			±0,8	±0,3
100			±0,5	±0,2
500			±0,4	±0,18
1 000			±0,3	±0,12

FUENTE: Datos tomados de Hamilton Co., Reno, NV.

El volumen de líquido tomado en una punta depende del ángulo con el que se sujete la pipeta y la profundidad a la que se sumerja al tomar el líquido. Cada persona consigue una precisión y exactitud algo diferentes al utilizar una misma micropipeta.

La tabla 2.5 recoge las tolerancias de micropipetas dadas por un fabricante. A medida que se desgastan las partes interiores, la exactitud puede disminuir en un orden de magnitud. En un estudio[15] realizado con 54 micropipetas en uso en un laboratorio biomédico, se vio que 12 tenían una exactitud y precisión igual o menor a un 1%. Cinco de las 54 tenían errores mayores o iguales al 10%. Cuando 54 técnicos de control de calidad de 4 compañías farmacéuticas usaron una micropipeta que funcionaba adecuadamente, 10 de ellos dieron medidas con una exactitud y precisión ≤1%. Seis dieron resultados inexactos con un error ≥10%. La conclusión es que las micropipetas necesitan un calibrado periódico,[16] y los técnicos tienen que estar acreditados.

Jeringas

Las jeringas de *microlitro* como la que se muestra en la figura 2.14a, se comercializan en tamaños de 1 a 500 μL, y tienen una precisión y exactitud próxima al 1%. El dispensador digital de la figura 2.14b mejora la precisión y la exactitud hasta el 0,5%. Cuando se usa una jeringa, se deben tomar y desechar varios volúmenes de líquido, para limpiar las paredes de vidrio y eliminar las burbujas de aire del dispositivo. Los ácidos fuertes atacan las agujas de acero, y por tanto contaminan con hierro las disoluciones muy ácidas con las que entre en contacto.

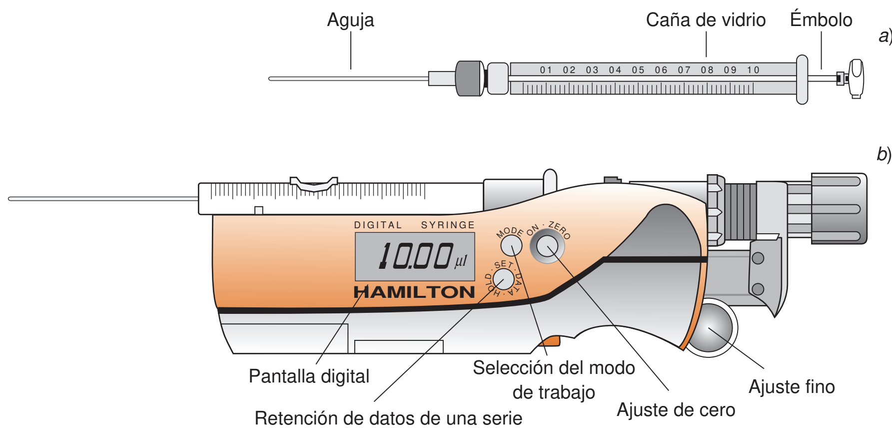


Figura 2.14 *a*) Jeringa Hamilton de un volumen de 1 μL y divisiones de 0,01 μL en el cuerpo de vidrio. *b*) Dispensador digital para jeringas de volúmenes entre 0,5 a 500 μL que da una exactitud y precisión del 0,5%. [Cortesía de Hamilton Co., Reno, NV.]

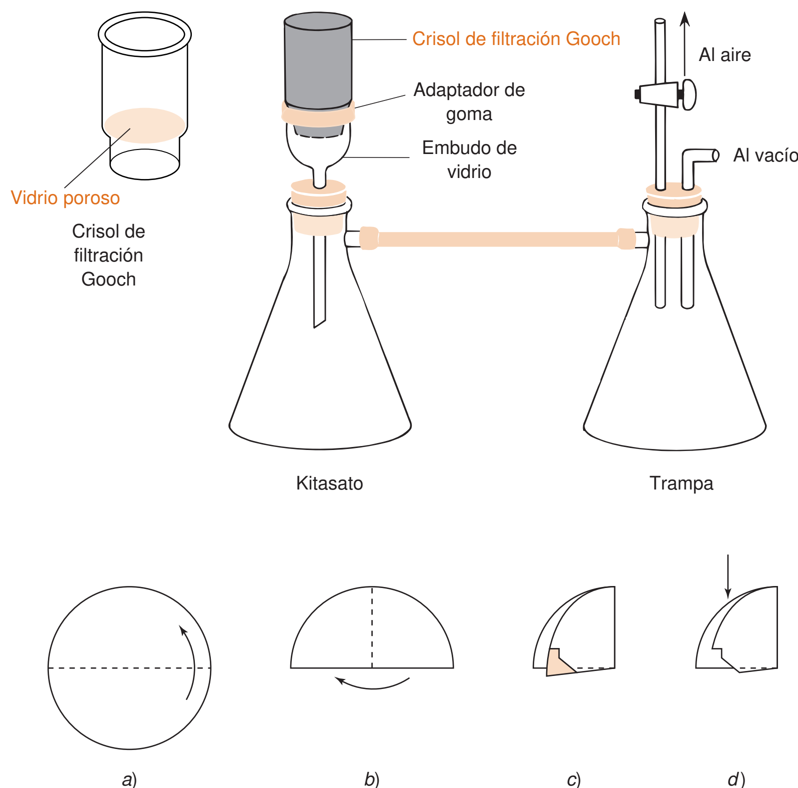


Figura 2.15 Filtración con un crisol Gooch, provisto de una placa de vidrio poroso *fritado*, a través de la cual puede pasar el líquido. La succión se puede aplicar utilizando una instalación de vacío o una *trompa de vacío*, que usa agua corriente para crearlo. La trampa impide que pase agua desde la trompa al frasco donde se aplica el vacío; o al revés, del frasco a la instalación de vacío. El uso de una trampa es siempre recomendable independientemente de cuál sea la forma de hacer el vacío.

Figura 2.16 Procedimiento para preparar un papel de filtro para un embudo cónico. *a*) Doblar el papel por la mitad. *b*) A continuación se dobla otra vez por la mitad. *c*) Cortar un ángulo para que asiente mejor el papel en el embudo. *d*) Abrir la parte que no ha sido cortada para adaptar el papel al embudo

2.7 Filtración

En *análisis gravimétrico* se mide la masa del producto de una reacción, y de este modo se determina cuánto reactivo había en la muestra estudiada. Los precipitados de los análisis gravimétricos se recogen por filtración, se purifican y se secan. Muchos precipitados se pueden recoger en un *embudo* o *crisol de vidrio fritado* (también llamado un crisol de filtración Gooch); la succión se emplea para acelerar la filtración (figura 2.15). La placa de vidrio poroso del crisol permite el paso de líquidos, pero retiene los sólidos. El crisol vacío se seca primero a 110 °C, y se pesa. Después de recoger el sólido y volver a secar el crisol junto con el precipitado, se pesa de nuevo para determinar la masa de sólido recogido. Al líquido donde se precipita o cristaliza una sustancia se le llama **aguas madres**. Al líquido que pasa a través del filtro se le llama **filtrado**.

En algunos procedimientos gravimétricos se recurre a una **calcinación** (calentar a temperatura elevada, mediante un mechero o una mufla) para convertir un precipitado en un producto conocido, de composición constante. Por ejemplo, el Fe^{3+} precipita como óxido férrico hidratado, $FeOOH \cdot xH_2O$, de composición variable. La calcinación lo convierte en Fe_2O_3 puro antes de pesarlo. Cuando un precipitado se va a calcinar, se filtra en **papel de filtro sin cenizas**, que en realidad es un papel que deja muy poco residuo cuando se calcina.

Si se usa papel de filtro y un embudo de vidrio cónico, el papel se dobla en cuatro cuartos, se corta una esquina (para ajustarlo bien al embudo), y se acopla al embudo (figura 2.16). El papel de filtro se debe adaptar adecuadamente a las paredes del embudo, y se puede acabar de ajustarlo con algo de agua destilada. Conviene que una vena ininterrumpida de líquido llene el pico del embudo, porque el peso del líquido en el embudo ayuda a acelerar la filtración.

Para filtrar, se pasa al filtro la suspensión del precipitado, ayudándose de una varilla de vidrio, evitando así pérdidas por salpicaduras (figura 2.17). (Una **suspensión** es una dispersión de un sólido en un líquido.) Las partículas adheridas al vaso de precipitados o a la varilla se pueden recoger usando una *goma policía,* que es un trozo de goma aplanada situada en el extremo de una varilla de vidrio. Para transferir las partículas desde la goma y el material de vidrio al filtro se utiliza el chorro de un frasco lavado con el líquido de lavado adecuado. Si el precipitado va a ser calcinado, las partículas que quedan en el embudo deben ser recogidas en un pequeño trozo de papel de filtro húmedo, que se añade al filtro que se va a calcinar.

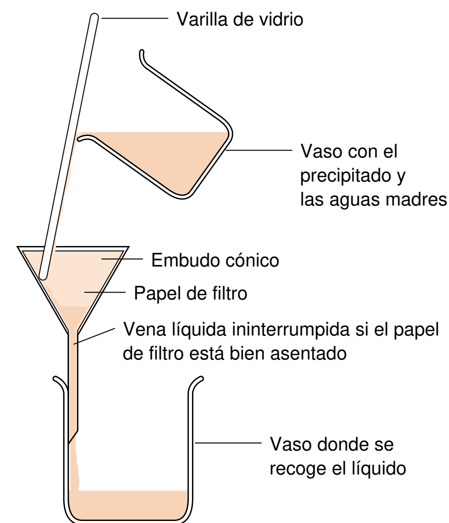


Figura 2.17 Filtración de un precipitado. El embudo cónico se sostiene mediante una anilla metálica unida a un pie (no se muestran).

El polvo es una fuente de contaminación en todos los trabajos experimentales, por tanto es una práctica recomendable

> Cubrir todos los recipientes que se encuentren sobre la mesa siempre que sea posible

2.8 Secado

Los reactivos, los precipitados y el material de vidrio se secan adecuadamente en una estufa a 110 °C. (Algunas sustancias químicas requieren otra temperatura.) *Todo lo que se introduce en una estufa debe estar marcado*. Usar un vaso de precipitados y un vidrio de reloj (figura 2.18) para minimizar la contaminación por polvo durante el secado. Una buena costumbre es cubrir todos los recipientes que estén sobre el mesón para prevenir la contaminación por polvo.

La masa de un precipitado gravimétrico se mide pesando un crisol de placa filtrante seco y vacío antes de realizar la operación, y pesándolo de nuevo junto con el producto seco después del procedimiento. Para pesar el crisol vacío, primero hay que llevarlo a «masa constante» mediante secado en una estufa durante 1 hora o más, y enfriándolo luego durante 30 minutos en un desecador. Pesar el crisol, calentarlo de nuevo durante 30 minutos. Enfriarlo y volverlo a pesar. Cuando las medidas sucesivas no varían en más de ±0,3 mg, el filtro ha alcanzado la «masa constante». Se puede usar un horno de microondas en lugar de la estufa eléctrica para secar reactivos y crisoles. Probar un tiempo de calentamiento inicial de 4 minutos, con sucesivas calefacciones de 2 minutos. Dejar enfriar durante 15 minutos antes de pesar.

Un **desecador** (figura 2.19) es un recipiente cerrado que contiene un agente de secado llamado **desecante** (tabla 2.6). Los bordes de la tapa se «engrasan» para conseguir un cierre hermético. El desecante se pone bajo el disco perforado del fondo. Otro buen desecante, que no está en la tabla, es el ácido sulfúrico al 98%. Después de poner un objeto caliente en el desecador, se deja la tapa algo abierta durante un minuto hasta que el objeto

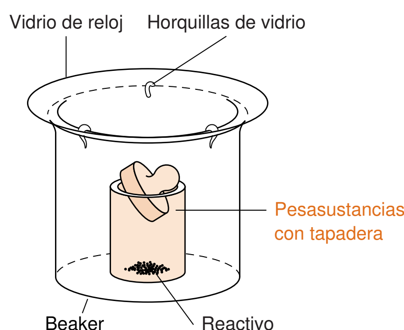


Figura 2.18 Usar un vidrio de reloj para proteger del polvo mientras se secan en la estufa los reactivos o los crisoles.

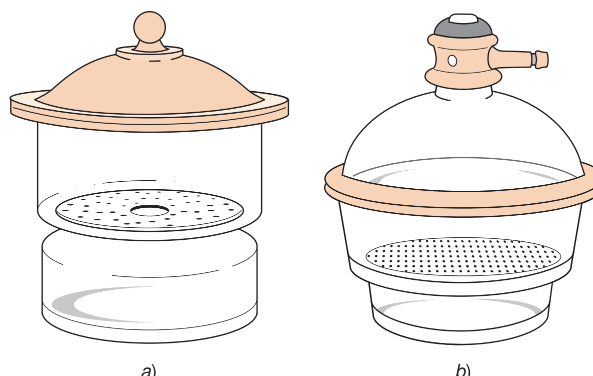


Figura 2.19 *a*) Desecador ordinario. *b*) Desecador de vacío. El vacío se aplica a través de una tubuladura lateral del tapón, y se cierra a continuación girando el tapón esmerilado que lleva la tubuladura. El secado es más eficaz a bajas presiones. [Cortesía de A. H. Thomas Co., Philadelphia, PA.]

Tabla 2.6 Eficacia de agentes desecantes

Agente	Fórmula	Agua residual en la atmósfera ($\mu g\ H_2O/L$)[a]
Perclorato de magnesio, anhidro	$Mg(ClO_4)_2$	0,2
«Anhidrona»	$Mg(ClO_4)_2 \cdot 1\text{–}1{,}5H_2O$	1,5
Óxido de bario	BaO	2,8
Alúmina	Al_2O_3	2,9
Pentóxido de fósforo	P_4O_{10}	3,6
Sulfato cálcico (drierita)[b]	$CaSO_4$	67
Gel de sílice	SiO_2	70

a. Se pasa nitrógeno húmedo sobre cada desecante y el agua residual que queda en el gas se condensa y se pesa. [A. I. Vogel, *A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, 3rd ed. (New York: Wiley, 1961), p. 178.] Para secar gases, se hace pasar el gas a través de un tubo de Nafion® de 60 cm de longitud. A 25 °C, la humedad residual es 10 μg/L. Si el desecante se mantiene a 0 °C, la humedad residual es 0,8 μg/L. [K. J. Leckrone y J. M. Hayes, «Efficiency and Temperature Dependence of Water Removal by Membrane Dryers», *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 911.]

b. La drierita usada se puede regenerar irradiando lotes de 1,5 kg en cristalizadores de Pyrex de 100 × 190 mm en un horno de microondas durante 15 minutos. Agitar el sólido, calentar otra vez durante 15 minutos, y colocar de nuevo el material seco caliente en su recipiente original. Usar pequeños espaciadores de vidrio entre el cristalizador y la bandeja de vidrio del horno para proteger la base del horno. [J. A. Green y R. W. Goetz, «Recycling Drierite», *J. Chem. Ed.*, **1991**, *68*, 429.]

se haya enfriado un poco. Esta operación evita que la tapa salte cuando el aire del interior del desecador se caliente. Para abrir un desecador, deslizar la tapa horizontalmente, en vez de intentar abrirla tirando de la tapa hacia arriba.

2.9 Calibrado del material de vidrio volumétrico

Todos los instrumentos de medida que se utilizan tienen algún tipo de escala para medir una magnitud, como masa, volumen, fuerza, corriente eléctrica, etc. Los fabricantes normalmente certifican que las cantidades que se utilizan están dentro de una cierta *tolerancia* respecto de la cantidad verdadera. Por ejemplo, una pipeta aforada de clase A está certificada para verter 10,00 ± 0,002 mL cuando se usa adecuadamente. Una pipeta podría verter siempre 10,016 ± 0,004 mL en una serie de ensayos. Es decir, esa pipeta vertería una media de 0,016 mL más que el volumen indicado en una serie de ensayos. El **calibrado** es el proceso de medir la cantidad real de masa, volumen, fuerza, corriente eléctrica, etc. que corresponde a la cantidad indicada en la escala del instrumento.

Para una mayor exactitud, el material de vidrio volumétrico debe ser calibrado para conocer el volumen que realmente contiene o que puede trasvasar un recipiente concreto. Esto se hace midiendo la masa de agua contenida o trasvasada por el recipiente, y usando la densidad del agua para convertir la masa en volumen.

En la página 44 se da un procedimiento detallado para calibrar una bureta.

En un trabajo más cuidadoso, es necesario tener en cuenta la dilatación térmica de las disoluciones y del material de vidrio, si se producen cambios de temperatura. Por esto, se debe conocer la temperatura del laboratorio cuando se preparó la disolución y cuando se usa. La tabla 2.7 muestra que el agua se dilata un 0,02% por °C para temperaturas próxi-

Tabla 2.7 Densidad del agua

		Volumen de un gramo de agua (mL)	
Temperatura (°C)	**Densidad (g/mL)**	**A la temperatura mostrada[a]**	**Corregido a 20 °C[b]**
10	0,999 702 6	1,001 4	1,001 5
11	0,999 608 4	1,001 5	1,001 6
12	0,999 500 4	1,001 6	1,001 7
13	0,999 380 1	1,001 7	1,001 8
14	0,999 247 4	1,001 8	1,001 9
15	0,999 102 6	1,002 0	1,002 0
16	0,998 946 0	1,002 1	1,002 1
17	0,998 777 9	1,002 3	1,002 3
18	0,998 598 6	1,002 5	1,002 5
19	0,998 408 2	1,002 7	1,002 7
20	0,998 207 1	1,002 9	1,002 9
21	0,997 995 5	1,003 1	1,003 1
22	0,997 773 5	1,003 3	1,003 3
23	0,997 541 5	1,003 5	1,003 5
24	0,997 299 5	1,003 8	1,003 8
25	0,997 047 9	1,004 0	1,004 0
26	0,996 786 7	1,004 3	1,004 2
27	0,996 516 2	1,004 6	1,004 5
28	0,996 236 5	1,004 8	1,004 7
29	0,995 947 8	1,005 1	1,005 0
30	0,995 650 2	1,005 4	1,005 3

a. Corregido por efecto boya con la ecuación 2.1.

b. Corregido por efecto boya y la dilatación del vidrio de borosilicato (0,001 0% K^{-1}).

mas a 20 °C. Dado que la concentración de una disolución es proporcional a su densidad, podemos escribir:

Corrección para la dilatación térmica:
$$\frac{c'}{d'} = \frac{c}{d} \qquad (2.2)$$

La concentración de una disolución disminuye al aumentar la temperatura.

donde c' y d' son la concentración y la densidad a la temperatura T', y c y d, a la temperatura T.

Ejemplo Influencia de la temperatura en la concentración de una disolución

Una disolución acuosa 0,031 46 M fue preparada en invierno, cuando la temperatura del laboratorio era de 17 °C. ¿Cuál es la molaridad de esa disolución en un día templado, cuando la temperatura es de 25 °C?

SOLUCIÓN Suponemos que la dilatación térmica de una disolución diluida es igual que la del agua pura. Así pues, usando la ecuación 2.2 y las densidades de la tabla 2.7, escribimos

$$\frac{c' \text{ a } 25°}{0{,}997\ 05 \text{ g/mL}} = \frac{0{,}031\ 46 \text{ M}}{0{,}998\ 78 \text{ g/mL}} \Rightarrow c' = 0{,}031\ 41 \text{ M}$$

La concentración disminuye un 0,16% en un día templado.

El vidrio Pyrex y otros vidrios borosilicatados se dilatan un 0,001 0% por grado a temperaturas próximas a la temperatura ambiente. Por tanto, si la temperatura de un recipiente de vidrio aumenta 10 °C, su volumen aumentará aproximadamente (10)(0,001 0%) = 0,010%. En la mayoría de los trabajos experimentales esta dilatación es insignificante.

Los recipientes pequeños o irregulares se pueden calibrar con Hg, porque se separa del vidrio con mayor facilidad que el agua, y es 13,6 veces más denso. Este procedimiento lo deben hacer los investigadores, no los estudiantes.

Para calibrar una pipeta de 25 mL, se debe pesar primero vacío un pesasustancias, como el de la figura 2.18. A continuación se llena la pipeta hasta el enrase con agua destilada, se vierte en el pesasustancias, y se tapa para evitar pérdidas por evaporación. Para hallar la masa de agua trasvasada desde la pipeta se pesa de nuevo el pesasustancias. Finalmente, se usa la ecuación 2.3 para convertir la masa en volumen.

$$\text{Volumen real} = (\text{gramos de agua}) \times (\text{volumen de 1 g de } H_2O \text{ en la tabla 2.7}) \qquad (2.3)$$

Ejemplo Calibrado de una pipeta

Un pesasustancias vacío tiene una masa de 10,313 g. Después de añadir el agua contenida en una pipeta de 25 mL, la masa pasa a ser 35,225 g. Si la temperatura en el laboratorio es de 27 °C, hallar el volumen de agua trasvasada desde la pipeta.

La pipeta vierte menos volumen a 20 °C que a 27 °C, porque el vidrio se contrae algo cuando disminuye la temperatura. El material volumétrico de vidrio normalmente se calibra a 20 °C.

SOLUCIÓN La masa de agua es 35,225 − 10,313 = 24,912 g. De la ecuación 2.3 y la penúltima columna de la tabla 2.6, el volumen de agua es (24,912 g)(1,004 6 mL/g) = 25,027 mL a 27 °C. La última columna de la tabla 2.6 nos dice qué volumen sería si la pipeta estuviera a 20 °C. Esta pipeta vierte (24,912 g)(1,004 5 mL/g) = 25,024 mL a 20 °C.

2.10 Introducción a Microsoft Excel®

Si se está familiarizado con las hojas de cálculo, se puede pasar por alto este apartado. Las hojas de cálculo por ordenador son una herramienta potente para tratar información cuantitativa. En Química analítica, las hojas de cálculo pueden ayudarnos para trazar curvas de calibrado, análisis estadístico, curvas de valoración y problemas de equilibrio. También nos permiten realizar fácilmente experimentos «virtuales», en los que investigamos el efecto de un ácido más fuerte, una temperatura más alta, una fuerza iónica diferente. En este libro se usa la hoja de cálculo Microsoft Excel® como una herramienta para resolver problemas de Química analítica. Aunque se pueden pasar por alto sin pérdida de continuidad, las hojas de cálculo enriquecerán la comprensión de la química y proveerán de una herramienta valiosa que se podrá usar fuera de este curso.

Este apartado introduce unas pocas notas básicas del Excel. Otras hojas de cálculo no son muy distintas. Las instrucciones específicas de este libro se aplican a Microsoft Excel 98 de Macintosch que es el equivalente a Excel 97 en un PC. Los anteriores, Excel 5 y Excel 95, y los siguientes, Excel 2000 y Excel 2001 no son muy distintos de los que se

describen aquí. Existen excelentes guías sobre Excel, si se desea conocer este programa con mayor profundidad.[17]

Para empezar: Cálculo de la densidad del agua

Preparemos una hoja de cálculo que calcule la densidad del agua

$$\text{Densidad (g/mL)} = a_0 + a_1{*}T + a_2{*}T^2 + a_3{*}T^3 \qquad \textbf{(2.4)}$$

Esta ecuación es exacta hasta la quinta cifra decimal en el intervalo entre 4 °C y 40 °C.

donde T es la temperatura (°C) y $a_0 = 0{,}999\,89$, $a_1 = 5{,}332\,2 \times 10^{-5}$, $a_2 = -7{,}589\,9 \times 10^{-6}$ y $a_3 = 3{,}671\,9 \times 10^{-8}$.

La hoja de cálculo en blanco de la figura 2.20a tiene columnas con las etiquetas A, B, C y filas numeradas con 1, 2, 3, … La casilla de la columna B, fila 4 se llama *celda* B4.

Es conveniente empezar cualquier hoja de cálculo con un título para hacerla más inteligible. En la figura 2.20b, marcamos la celda A1 y escribimos «Calcular la densidad del agua con la ecuación 2.4». Después marcamos la celda A2 y escribimos «Tomado del libro de Dan Harris». El ordenador automáticamente escribe el texto utilizando las celdas adyacentes.

En este libro adoptamos un formato según el cual las constantes se representan en la columna A. Se selecciona la celda A4 y se escribe «Constantes» como encabezado de la columna. Se selecciona la celda A5 y se escribe «a0=», para indicar que la constante a_0 se va a escribir en la siguiente celda. A continuación se selecciona la celda A6 y se escribe el número 0,999 89 (sin dejar espacios). Las demás constantes se introducen desde la celda A7 hasta la A12. Observe que las potencias de 10 se escriben de una forma distinta de la

Columnas / Filas

	A	B	C
1			
2			
3			
4		Celda B4	
5			
6			
7			
8			
9			
10			
11			
12			

a)

	A	B	C
1	Cálculo de la densidad del agua con la ecuación 2.4.		
2	(tomado del libro de Dan Harris)		
3			
4	Constantes:		
5	a0 =		
6	0,99989		
7	a1 =		
8	5,3322E-05		
9	a2 =		
10	-7,5899E-06		
11	a3 =		
12	3,6719E-08		

b)

	A	B	C
1	Cálculo de la densidad del agua con la ecuación 2.4.		
2	(tomado del libro de Dan Harris)		
3			
4	Constantes:	Temp (°C)	Densidad (g/mL)
5	a0 =	5	0,99997
6	0,99989	10	
7	a1 =	15	
8	5,3322E-05	20	
9	a2 =	25	
10	-7,5899E-06	30	
11	a3 =	35	
12	3,6719E-08	40	

c)

	A	B	C
1	Cálculo de la densidad del agua con la ecuación 2.4.		
2	(tomado del libro de Dan Harris)		
3			
4	Constantes:	Temp (°C)	Densidad (g/mL)
5	a0 =	5	0,99997
6	0,99989	10	0,99970
7	a1 =	15	0,99911
8	5,3322E-05	20	0,99821
9	a2 =	25	0,99705
10	-7,5899E-06	30	0,99565
11	a3 =	35	0,99403
12	3,6719E-08	40	0,99223
13			
14	Fórmula:		
15	C5 = $A$6+$A$8*B5+$A$10*B5^2+$A$12*B5^3		

d)

Figura 2.20 Evolución de una hoja de cálculo para calcular la densidad del agua.

normal, por ejemplo E-5 en lugar de 10^{-5}. En este momento, la hoja de cálculo debe ser igual a la de la figura 2.20b.

Si se necesita más espacio en una columna para un mayor número de dígitos, se puede arrastrar la línea vertical en el principio de la columna con el ratón, y reescalar la columna.

En la celda B4 se escribe el encabezado «Temp (ºC)». A continuación se introducen las temperaturas de 5 a 40 en las celdas de B5 a B12. Todo esto constituye nuestras entradas (*input*) en la hoja de cálculo. La salida (*output*) serán los valores calculados de densidad, que aparecerán en la columna C.

En la celda C4 se pone el encabezado «Densidad (g/mL)». La celda C5 es la más importante de la tabla. En ella se escribe la siguiente *fórmula*:

= $A$6 + $A$8*B5 + $A$10*B5^2 + $A$12*B5^3

Las fórmulas empiezan con un signo igual. Las operaciones aritméticas en una hoja de cálculo son

+	suma
−	resta
*	multiplicación
/	división
^	potenciación

(No importa si se usan o no espacios antes y después de los operadores aritméticos.) Cuando se pulsa la tecla RETORNO, aparecerá en la celda C5 el número 0,999 97. La fórmula de arriba es la versión en hoja de cálculo de la ecuación 2.4. $A$6 indica la constante de la celda A6 (explicaremos pronto los signos de $). B5 es la temperatura de la celda B5. El signo de multiplicar es *, y el de potenciación es ^. Por ejemplo, el término «$A$12*B5^3» significa «(contenido de la celda A12) × (contenido de la celda B5)³».

La propiedad más útil de una hoja de cálculo consiste en lo siguiente. Al marcar la celda C5 y las celdas vacías debajo de ella, desde C6 hasta C12, y seleccionando luego la opción «RELLENAR HACIA ABAJO» (FILL DOWN) del menú «Editar», el procedimiento copia la fórmula de C5 en las demás celdas, y calcula el resultado de cada una de ellas. La densidad del agua a cada temperatura aparece en la columna C de la figura 2.20d.

Hay tres clases de entradas:

Etiqueta	A3 =
Número	4,4E−05
Fórmula	= $A$8*B5

En este ejemplo hemos utilizado tres tipos de entradas. *Etiquetas* como «a0=» cuando se ha escrito un texto. Una entrada que no empieza con un dígito o con un signo igual se trata como un texto. *Números,* como 25, que fueron escritos en algunas celdas. La hoja de cálculo trata a un número de forma diferente que a un texto. En la celda C5 introducimos una *fórmula* que necesariamente empieza con un signo =.

Operaciones y funciones aritméticas

Los símbolos de sumas, restas, multiplicación, división y potencia son, respectivamente, +, −, *, / y ^. Las *funciones*, como Exp (·), se pueden escribir o se pueden seleccionar del menú INSERTAR, o del menú FUNCIÓN. La función Exp(·) eleva e a la potencia que hay entre paréntesis. También se pueden introducir otras funciones, como Ln(·), Log (·), Sin(·) y Cos(·). En algunas hojas de cálculo las funciones se escriben con letras mayúsculas.

Orden de operaciones:

1. Potenciación
2. Multiplicación y división (en orden de izquierda a derecha)
3. Suma y resta (en orden de izquierda a derecha)

Las operaciones entre paréntesis se calculan primero, empezando por el conjunto más interior.

El orden con que se efectúan las funciones aritméticas en las fórmulas es el siguiente: primero ^, seguido por * y / (en orden de izquierda a derecha, tal y como aparecen en la fórmula), y finalmente + y − (también de izquierda a derecha). No hay que escatimar el uso de paréntesis para asegurarse de que el ordenador hace lo que se intenta. Primero se calculan los contenidos de los paréntesis, antes de efectuar las operaciones fuera de ellos. He aquí algunos ejemplos:

9/5*100+32 = (9/5)*100+32 = (1,8)*100+32 = (1,8*100)+32 = (180)+32 = 212
9/5*(100+32) = 9/5*(132) = (1,8)*(132) = 237,6
9+5*100/32 = 9+(5*100)/32 = 9+(500)/32 = 9+(500/32) = 9+(15,625) = 24,625
9/5^2+32 = 9/(5^2)+32 = (9/25)+32 = (0,36)+32 = 32,36

Cuando se duda sobre cómo evaluará el ordenador una expresión, usar paréntesis para forzar a que haga lo que uno intenta hacer.

Documentación y facilidad de lectura

Documentación significa etiquetado. Si una hoja de cálculo no puede ser leída por otra persona sin la ayuda de su autor, necesita mejorar la información. (Lo mismo se puede decir del cuaderno de laboratorio.)

La primera *documentación* importante de toda hoja de cálculo es el título, que indica la finalidad de la hoja de cálculo. Para tener presente qué fórmulas se usan en la hoja de cálculo, en la parte inferior se añaden dos líneas de texto (etiquetas). En la celda A14, se escribe «Fórmula» y en la celda A15, «C5=$A$6+$A$8*B5+$A$10*B5^2+$A$12*B5^3». Esta documentación nos indica cómo se calcularon los valores de la columna C.

Para facilitar aún más la figura 2.20, en la columna C se muestran los datos con 5 decimales, aunque el ordenador retiene muchos más para su cálculo. El ordenador no elimina los dígitos que no se muestran. El modo en que se muestran los números en la hoja de cálculo se puede controlar con los comandos que hay en el menú FORMATO.

Referencias absolutas y relativas

La fórmula «=$A$8*B5» ha referencia a las celdas A8 y B5 de un modo distinto. La expresión $A$8 significa que el contenido de la celda A8 es una *referencia absoluta*. Independientemente de dónde se llame la celda $A$8 en la hoja de cálculo, el ordenador va a la celda A8 buscando un valor. B5 es una *referencia relativa* de la fórmula que hay en la celda C5. Cuando se llama desde la celda C5, el ordenador busca el valor de la celda B5. Cuando se llama desde la celda C6, el ordenador busca el valor de la celda B6. Si se llamara desde la celda C19, el ordenador buscaría el valor de la celda B19. Por esta razón la celda escrita sin signos $ se llama una referencia relativa. Si se desea que el ordenador busque siempre el valor de la celda B5 se debe escribir «$B$5».

Referencia absoluta: $A$8

Referencia relativa: B5

2.11 Trazado de gráficos con Microsoft Excel®

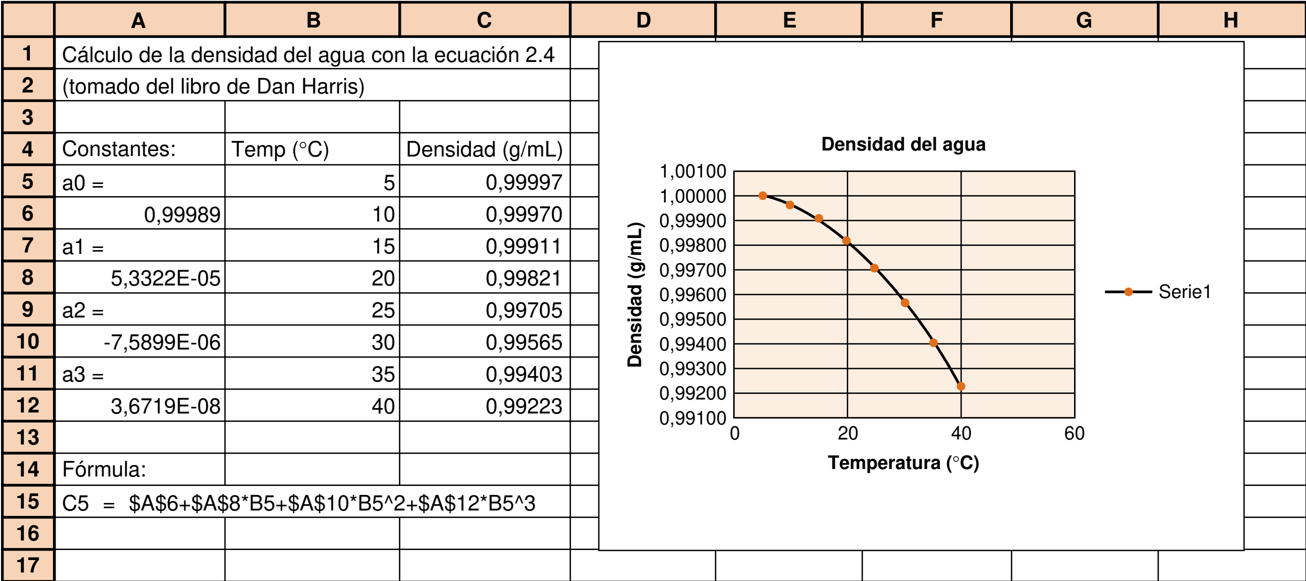
Los gráficos son cruciales para entender las relaciones cuantitativas. Los datos o resultados se pueden representar gráficamente en Excel o se pueden pasar a otro programa de gráficos. Aquí se dan instrucciones para hacer un gráfico a partir de la hoja de cálculo de la figura 2.20d. Según a la versión que se tenga de Excel, existen algunas variantes que se describen a continuación.

Ir al Menú INSERTAR y seleccionar GRÁFICO. Aparece una ventana con varias opciones. La que se utiliza casi siempre es XY (dispersión). Cuando se hace clic sobre XY (Dispersión) aparecen nuevas opciones. Para este ejemplo, seleccionar la que indica puntos de datos unidos mediante una línea suavizada. Hacer clic en «Siguiente» para pasar a la ventana siguiente.

En ese momento, se pregunta qué celdas contienen los datos que deben representarse. Identificar los datos *x* escribiendo B5:B12 al lado de Intervalo de datos. Después, poner una coma e identificar los valores de *y*, escribiendo C5:C12. La entrada del conjunto de datos aparece ahora como B5:B12,C5:C12. Hacer clic en el botón que muestra los datos en columnas, no en filas. Hacer clic en «Siguiente».

Aparece entonces un pequeño gráfico de los datos. Si no aparecen como se espera, hay que asegurarse de que se han escogido datos correctos, con *x* antes de *y*. La nueva ventana pide las etiquetas de los ejes y un título opcional para el gráfico. Como título, escribir «Densidad del agua» (sin comillas). Para el eje de las *x*, escribir «Temperatura (ºC)» y para el eje *y* escribir «Densidad (g/mL)». Hacer clic en «Siguiente».

Se puede dibujar el gráfico en una nueva hoja o en la misma que está ya abierta. En este caso, seleccionar «Como objeto en la Hoja 1». Hacer clic en «Acabar», y sin más aparecerá el gráfico en la hoja de cálculo. Se puede arrastrar el gráfico con el ratón y moverlo a la derecha de los datos de la hoja de cálculo, como se indica en la figura 2.21.



	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Cálculo de la densidad del agua con la ecuación 2.4							
2	(tomado del libro de Dan Harris)							
3								
4	Constantes:	Temp (°C)	Densidad (g/mL)					
5	a0 =	5	0,99997					
6	0,99989	10	0,99970					
7	a1 =	15	0,99911					
8	5,3322E-05	20	0,99821					
9	a2 =	25	0,99705					
10	-7,5899E-06	30	0,99565					
11	a3 =	35	0,99403					
12	3,6719E-08	40	0,99223					
13								
14	Fórmula:							
15	C5 = $A$6+$A$8*B5+$A$10*B5^2+$A$12*B5^3							
16								
17								

Figura 2.21 Gráfico inicial de densidad trazado mediante Excel.

El programa Excel da muchas opciones para cambiar la forma de los gráficos. A continuación se indican algunas, pero cada uno debe hacer pruebas con algún gráfico, y descubrir por sí mismo otras opciones de presentación. Haciendo doble clic en el eje de las Y, aparece una nueva ventana. Seleccionar la opción Tramas. Cambiar la Marca de graduación secundaria de Ninguna a Exterior, y hacer clic. Aparecerán entonces pequeñas marcas sobre el eje Y. Hacer doble clic sobre el eje Y de nuevo, y seleccionar Número. Cambiar el número de cifras decimales a 3, y hacer clic en Aceptar. Hacer doble clic sobre el eje Y de nuevo, y seleccionar Escala. Poner como mínimo 0,992 y como máximo 1,000, y hacer clic.

Hacer doble clic en el eje X y seleccionar Tramas. Cambiar la Marca de graduación secundaria de Ninguna a Exterior. Seleccionar la Escala, y poner como máximo 40, como unidad mayor 10, como unidad menor 5, y hacer clic.

Hacer doble clic en el área sombreada del gráfico, y aparecerá una ventana llamada Tramas. Seleccionar la opción Automático en el menú Bordes, y Ninguno en Área. Así se elimina el fondo gris, y aparece un recuadro de trazo continuo encuadrando al gráfico. Para añadir líneas verticales en las divisiones mayores, seleccionar el gráfico con el ratón. A continuación, ir al menú GRÁFICO y seleccionar OPCIONES DE GRÁFICO. En la ventana que aparece, seleccionar Líneas de división. Para el eje X, probar Líneas de división principales. Luego, seleccionar Leyenda y borrar las señales de prueba para Mostrar leyenda. La leyenda desaparecerá. Hacer clic en Aceptar. A partir de ese momento ya se sabe prácticamente cambiar el formato de cualquier parte del gráfico.

Hacer clic en el borde exterior del gráfico, y aparecerán unos cuadraditos negros. Sujetar el de la derecha y cambiar el tamaño del gráfico de modo que no sobrepase la columna F de la hoja de cálculo. Sujetar el cuadradito de la base, y modificar el área del gráfico cuidando que no quede por debajo de la fila 15. Cuando se modifica un gráfico, las letras y los números cambian de tamaño. Hacer doble clic en cada serie de números y cambiar el tamaño a 8 puntos. Hacer doble clic en las etiquetas, y cambiar el tamaño de letras a 9 puntos. De ese modo el gráfico aparecerá como el de la figura 2.22.

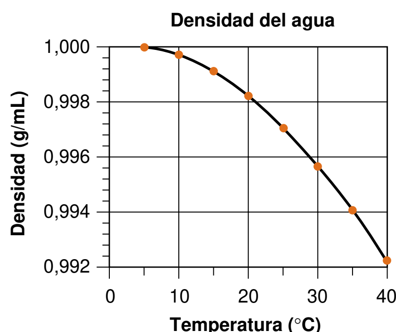


Figura 2.22 Gráfico de la densidad después del cambio de formato.

Si se desea escribir en el gráfico, ir al menú VER y seleccionar HERRAMIENTAS y DIBUJO. Seleccionar Texto en la herramienta DIBUJO, hacer clic encima del gráfico, y escribir lo que se desee. Se pueden cambiar de sitio el texto y modificar su formato. Se pueden dibujar flechas en el gráfico utilizando la herramienta Flechas. Si se hace doble clic en un punto del gráfico, aparece una caja que permite cambiar los símbolos.

Términos importantes

Absorción	Calibrado	Filtrado	Papel de filtro sin cenizas
Adsorción	Desecador	Higroscópico	Pipeta
Aguas madres	Desecante	Lavado ácido	Suspensión
Bureta	Efecto boya	Matraz volumétrico	Tara
Calcinación	Error de paralaje	Menisco	

Resumen

La seguridad en el trabajo exige pensar de antemano lo que se quiere hacer. No hay que hacer nunca nada que pueda ser peligroso. Se debe saber usar los equipos de seguridad, como las gafas, la vitrina, la bata de laboratorio, los guantes, la ducha de emergencia, el lavabo de ojos y el extintor de incendios. Los reactivos se deben guardar y usar de forma que se minimice el contacto personal con sólidos, líquidos y vapores. Se debe establecer de antemano la manera de eliminar los residuos de reactivos que se usen, de forma que no perjudiquen al medio ambiente. En el cuaderno de laboratorio se debe escribir lo que se hizo y lo que observó, de forma que lo puedan entender los demás. Asimismo, debe permitirle a uno mismo repetir en el futuro una experiencia de la misma manera que la hizo antes. Se deben comprender los principios de funcionamiento de las balanzas electrónicas y mecánicas, y tratarlas como equipos delicados. Se necesita una corrección de efecto de boya en trabajos exactos. Las buretas se deben leer de una manera reproducible, y vaciarlas lentamente para obtener los mejores resultados. Interpolar siempre entre rayas para obtener una exactitud de un orden decimal una unidad menor que las graduaciones. Los matraces volumétricos se usan para preparar disoluciones de un volumen conocido. Las pipetas aforadas vierten volúmenes fijos; las pipetas graduadas son menos exactas, y vierten volúmenes variables. La filtración y recogida de precipitados requiere una técnica cuidadosa, lo mismo que el secado de reactivos, de precipitados y de material de vidrio en estufas y desecadores. El material de vidrio volumétrico se calibra pesando el agua que contienen o vierten. En la mayor parte de los trabajos cuidadosos, las concentraciones de las disoluciones y sus volúmenes se deben corregir, si se producen cambios de temperatura.

Si se pretende utilizar las hojas de cálculo, hay que saber cómo se introducen las fórmulas en ellas y cómo se traza un gráfico con los datos obtenidos.

Ejercicios

2.A. ¿Cuál es la verdadera masa de agua, si medida a la presión atmosférica es 5,397 4 g? Para buscar la densidad del agua, suponer que la temperatura del laboratorio es ***a)*** 15 °C y ***b)*** 25 °C. Tomar como densidad del aire 0,001 2 g/mL, y la densidad de las pesas 8,0 g/mL.

2.B. Una muestra de óxido de hierro (Fe_2O_3, densidad = 5,24 g/mL), obtenido por calcinación de un precipitado gravimétrico, pesó 0,296 1 g a la presión atmosférica. ¿Cuál es su verdadera masa en el vacío?

2.C. Se determinó por volumetría que la concentración de una disolución de permanganato potásico ($KMnO_4$) era 0,051 38 M a 24 °C. ¿Cuál sería la molaridad si la temperatura del laboratorio bajara a 16 °C?

2.D. Se vertió agua desde la división 0,12 a la 15,78 mL de una bureta. El volumen aparente vertido fue, por tanto, 15,78 − 0,12 = 15,66 mL. La masa del agua vertida medida en el aire a 22 °C fue 15,569 g. ¿Cuál fue el verdadero volumen?

2.E. Para familiarizarse con una hoja de cálculo y el programa de trazado de gráficos, reproducir la hoja de cálculo que hay en la figura 2.20 y el gráfico de la figura 2.22.

Problemas

Seguridad y cuaderno de laboratorio

2.1. ¿Cuál es la principal regla de seguridad y cuál la responsabilidad que tiene cada uno para ponerla en práctica?

2.2. Enumerar las características y procedimientos de seguridad del laboratorio en que se trabaja, siguiendo los que se explican en este texto.

2.3. ¿Por qué se convierte el Pb^{2+} en $PbSiO_3$ antes de tirarlo a un vertedero autorizado, como se dice en el recuadro 2.1?

2.4. Explicar el significado de los tres números de riesgo asignados al ácido clorhídrico 37% p que aparecen en la figura 2.2.

2.5. Enunciar tres atributos esenciales de un cuaderno de laboratorio.

Balanza analítica

2.6. Explicar el funcionamiento de las balanzas electrónicas y mecánicas.

2.7. Explicar por qué la corrección de efecto de boya es 0 en la figura 2.6 cuando la densidad del objeto que se pesa es 8,0 g/mL.

2.8. El pentano (C_5H_{12}) es un líquido cuya densidad es 0,626 g/mL a unos 25 °C. Usando la ecuación 2.1, hallar la verdadera masa del pentano, si pesada al aire es 14,82 g. Suponer que la densidad del aire es 0,001 2 g/mL y la densidad de las pesas 8,0 g/mL.

2.9. Teniendo presente la figura 2.6, predecir cuál de los siguientes compuestos tendrá el menor porcentaje de corrección de efecto boya y cuál tendrá el mayor.

Sustancia	Densidad (g/mL)	Sustancia	Densidad (g/mL)
Ácido acético	1,05	Mercurio	13,5
CCl_4	1,59	PbO_2	9,4
Azufre	2,07	Plomo	11,4
Litio	0,53	Iridio	22,5

2.10. El ftalato ácido de potasio se usa para determinar la concentración de las disoluciones de hidróxido sódico. El volumen de NaOH que reacciona con una masa conocida de patrón primario nos permite calcular la concentración del NaOH. Hallar la verdadera masa del ftalato ácido de potasio (densidad = 1,636 g/mL), si la masa aparente pesada en el aire es 4,236 6 g. Si no se corrigiera la masa por el efecto boya, ¿la molaridad calculada de NaOH sería errónea por exceso o por defecto? ¿Qué porcentaje de error se cometería?

2.11. ***a)*** Usando la ley de gases ideales (problema 1.5), calcular la densidad (g/mL) del helio a 20 °C y 1,00 atm.
b) Hallar la verdadera masa del Na metálico (densidad igual 0,97 g/mL) pesado en una cámara cerrada bajo atmósfera de helio, y trabajando desde fuera a través de guantes, si la masa aparente es de 0,823 g y la densidad de las pesas 8,0 g/mL

2.12. ***a)*** ¿Cuál es la presión de vapor del agua en el aire a 20 °C si el grado de humedad es 42%? La presión de vapor del agua a 20 °C en el equilibrio es 2330 Pa. (La *humedad relativa* es el porcentaje de la presión de vapor del agua en el aire.)
b) Usando la nota 10 del final del libro, hallar la densidad del aire (g/mL, *no* en g/L) en las condiciones de ***a*** si la presión barométrica es de 94,0 kPa.
c) ¿Cuál es la verdadera masa de agua en ***b*** si la balanza indica 1,000 0 g (la densidad de las pesas es 8,0 g/mL)?

2.13. *Microbalanza de cristal de cuarzo.* Recordando lo indicado en la introducción de este capítulo, calcular el cambio de frecuencia que experimenta un cristal de cuarzo de 8,1 MHz cuando se depositan 200 nanogramos de DNA sobre el electrodo que soporta, sabiendo que éste tiene un área total de 16×10^{-6} m^2.

Material de vidrio y expansión térmica

2.14. ¿Qué significan los símbolos TD y TC que figuran en el material volumétrico de vidrio?

2.15. Describir el procedimiento para preparar 250,0 mL de K_2SO_4 0,150 M usando un matraz volumétrico.

2.16. ¿Cuándo sería preferible usar un matraz volumétrico de plástico en lugar de uno más exacto de vidrio?

2.17. Describir un procedimiento para verter 5,00 mL de un líquido usando una pipeta aforada.

2.18. ¿Qué pipeta es más exacta, una aforada o una graduada?

2.19. ¿Cuál es la finalidad de la trampa de la figura 2.15? ¿Y cuál la del vidrio de reloj de la figura 2.18?

2.20. ¿Qué agente desecante es más eficaz, la drierita o el pentóxido de fósforo?

2.21. Un matraz volumétrico vacío de 10 mL pesa 10,263 4 g. Cuando se llena con agua destilada hasta el enrase y se pesa de

nuevo en el aire a 20 °C, tiene una masa de 20,214 4 g. ¿Cuál es el verdadero volumen del matraz a 20 °C?

2.22. ¿En qué porcentaje se dilata una disolución acuosa diluida cuando se calienta de 15 °C a 20 °C? Si se prepara a 15 °C una disolución 0,500 0 M, ¿cuál sería su molaridad a 25 °C?

2.23. El verdadero volumen de un matraz volumétrico de 50 mL es 50,037 mL a 20 °C. ¿Cuál será la masa contenida en el matraz si se mide ***a*)** en el vacío y ***b*)** en el aire a 20 °C?

2.24. Se desea preparar 500 mL de KNO_3 1,000 M a 20 °C, pero la temperatura del laboratorio (y del agua) es de 24 °C cuando se la prepara. ¿Cuántos g de KNO_3 sólido (densidad = 2,109 g/mL) se deben disolver en un volumen de 500,0 mL a 24 °C para obtener una concentración de 1,000 M a 20 °C? ¿Cuál es la masa aparente de KNO_3 que se necesita si se pesa al aire?

2.25. Se mide la eficacia de una columna cromatográfica mediante un parámetro que se denomina altura de plato (H, mm), que está relacionada con el caudal del gas (u, mL/min) mediante la ecuación de van Deemter: $H = A + B/u + Cu$, donde A, B y C son constantes. Preparar una hoja de cálculo con un gráfico que represente los valores de H en función de u para u = 4, 6, 8, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 mL/min, usando los valores A = 1,65 mm, B = 25,8 mm·mL/min y C = 0,023 6 mm·mL/min.

Procedimiento de referencia: Calibrado de una bureta de 50 mL

Este procedimiento nos enseña a construir una gráfica como la de la figura 3.3, convirtiendo el volumen medido, que vierte una bureta, en volumen verdadero vertido a 20 °C.

1. Llenar la bureta con agua destilada, y eliminar las burbujas que pueda haber en la punta. Comprobar que la bureta drena sin dejar gotas en las paredes. Si quedan gotas, limpiar la bureta con jabón y agua, u otra disolución de lavado.[11] Ajustar el menisco exactamente a 0,00 mL, o un poquito más abajo, y tocar con la punta de la bureta la pared de un vaso para quitar la gota suspendida de agua. Dejar en reposo la bureta 5 min, mientras se pesa un frasco de 125 mL provisto de un tapón de goma. (Mantener el frasco con una toallita de papel, no con la mano, para evitar que varíe su masa por la grasa que puedan dejar los dedos.) Si mientras tanto hubiera variado el nivel del líquido, apretar la llave y repetir el procedimiento.
2. Verter, aproximadamente, 10 mL de agua (a una velocidad de $<$ 20 mL/min) a un frasco previamente tarado, y cerrarlo para evitar pérdidas por evaporación. Dejar unos 30 segundos para que descienda la película líquida de las paredes antes de leer la bureta. Hacer las lecturas con una aproximación de 0,01 mL. Pesar el frasco de nuevo para determinar la cantidad de agua vertida.
3. Drenar la bureta de 10 a 20 mL, y medir la masa vertida. Repetir el procedimiento para 30, 40 y 50 mL. Después, repetir todo el procedimiento (10, 20, 30, 40 50) otra vez.
4. Usar la tabla 2.7 para convertir la masa de agua en volumen vertido. Repetir cada serie de correcciones duplicadas de la bureta que no concuerden dentro de 0,04 mL. Preparar una curva de calibrado como la de la figura 3.3, representando el factor de corrección para cada intervalo de 10 mL.

Ejemplo Calibrado de bureta

Al vaciar una bureta a 24 ºC se observan los siguientes valores:

Lectura final	10,01	10,08 mL
Lectura inicial	0,03	0,04
Diferencia	9,98	10,04 mL
Masa	9,984	10,056 g
Volumen real vertido	10,02	10,09 mL
Corrección	+0,04	+0,05 mL
Correción media	+0,045 mL	

Para calcular el volumen real vertido cuando se vierten 9,984 g de agua a 24 ºC, mirar en la columna de la tabla 2.7 cuyo encabezado dice «Corregido a 20 ºC». A 24 ºC se ve que 1,000 g de agua ocupan 1,003 8 mL. Por consiguiente, 9,984 g ocupan (9,984 g) (1,003 8 mL/g) = 10,02 mL. La corrección media de las dos series de datos es ± 0,045 mL.

Para obtener la corrección de un volumen mayor de 10 mL, sumar las masas de agua sucesivamente recogidas en el frasco. Supongamos que se han recogido las siguientes masas:

Intervalo de volumen (mL)	Masa vertida (g)
0,03–10,01	9,984
10,01–19,90	9,835
19,90–30,06	10,071
Suma 30,03 mL	29,890 g

La masa total de agua vertida corresponde a (29,890 g) × (1,003 8 mL/g) = 30,00 mL. Como el volumen indicado es 30,03 mL, la corrección de bureta a 30 mL es −0,03 mL.

¿Qué significa eso? Supongamos que se aplica la figura 3.3 a una bureta. Si se empieza la valoración en 0,04 mL y se acaba en 29,00 mL se habrán vertido 28,96 mL. Ahora bien, la figura 3.3 indica que la bureta vierte 0,03 mL menos, es decir, en realidad sólo vierte 28,93 mL. Para usar una curva de calibrado o hay que empezar en 0,00 mL o corregir tanto la lectura inicial como la final. Hay que usar una misma curva de calibrado con cada bureta.

Error experimental

3

Error experimental



[Cortesía de 3M Company, St. Paul, MN.]

Algunos errores de laboratorio son más obvios que otros, pero cualquier medida siempre lleva asociado algún error. No hay modo alguno de medir el «verdadero valor» de nada. Lo mejor que se puede hacer en un análisis químico es aplicar cuidadosamente una técnica que la experiencia nos dice que es fiable. La repetición de un tipo de medida varias veces nos permite conocer la *precisión* (reproducibilidad) de la medida. Si los resultados de medir la misma cantidad por diferentes métodos concuerdan podemos estar seguros de que los resultados son exactos, es decir, son muy próximos al valor «real».

Supongamos que se determina la densidad de un mineral midiendo su masa (4,635 ± 0,02 g) y volumen (1,13 ± 0,05 mL). La densidad es la masa por unidad de volumen: por tanto, 4,635 g/1,13 mL = 4,101 8 g/mL. Las incertidumbres al medir la masa y el volumen son ±0,02 g y ±0,05 mL; pero, ¿cuál es la incertidumbre de la densidad calculada? ¿Y con

cuántas cifras significativas se debe dar la densidad? Este capítulo trata de la propagación de la incertidumbre en cálculos de laboratorio.

3.1 Cifras significativas

Cifras significativas: número mínimo de dígitos necesarios para expresar un valor en notación científica sin pérdida de exactitud.

El número de **cifras significativas** es el mínimo número de dígitos necesarios para escribir un valor dado en notación científica sin pérdida de exactitud. El número 142,7 tiene 4 cifras significativas, porque se puede escribir $1{,}427 \times 10^2$. Si se escribe $1{,}4270 \times 10^2$ se supone que se conoce el valor del dígito después del 7, que no es el caso del número 142,7. El número $1{,}4270 \times 10^2$ tiene 5 cifras significativas.

El número $6{,}302 \times 10^{-6}$ tiene 4 cifras significativas, ya que son necesarios los 4 dígitos. Se podrían escribir el mismo número como 0,000 006 302, que también tiene justo *cuatro* cifras significativas. Los ceros a la izquierda del 6 sólo indican el orden de magnitud. El número 92 500 es ambiguo. Podría ser cualquiera de los siguientes:

$9{,}25 \times 10^4$	3 cifras significativas
$9{,}250 \times 10^4$	4 cifras significativas
$9{,}2500 \times 10^4$	5 cifras significativas

Se debe escribir sólo uno de estos tres últimos números en lugar de 92 500, para indicar el número de cifras significativas que realmente tiene.

Los ceros significativos están marcados **en negrita**:
1**0**6   0,01**0**6   0,1**0**6   0,1**06** **0**

Los ceros son significativos cuando están (1) en medio del número o (2) al final del número, a la derecha de la coma decimal.

La última cifra significativa (en el extremo de la derecha) de cualquier cantidad medida siempre tiene alguna incertidumbre. La incertidumbre mínima es ± 1 en el último dígito. En la figura 3.1 se dibuja la escala del espectrofotómetro Spectronic 20. La aguja de la figura parece marcar un valor de absorbancia de 0,234. Decimos que hay tres cifras significativas, porque los números 2 y 3 son completamente ciertos, y el número 4 es una estimación. El valor que podría haber dado otra persona podría ser 0,233 ó 0,235. El porcentaje de transmitancia es aproximadamente 58,3. Puesto que la escala de transmitancia es menor que la de absorbancia en este punto, hay más incertidumbre en el último dígito de la transmitancia. Una estimación razonable de la incertidumbre podría ser $58{,}3 \pm 0{,}2$. Hay tres cifras significativas en el número 58,3.

Interpolación: Estimación de todas las lecturas con una aproximación a la décima más cercana de la distancia entre dos divisiones.

Cuando se lee la escala de cualquier aparato, hay que interpolar entre las divisiones. Se debe intentar estimar una medida hasta la décima del valor de una división de la escala. Por tanto, en una bureta de 50 mL, que está graduada a 0,1 mL, se debe leer el nivel de líquido hasta 0,01 mL. Cuando se usa una regla calibrada en milímetros, hay que estimar las longitudes con una aproximación a la décima de milímetro.

Hay incertidumbre en todas las cantidades *medidas*, incluso si el instrumento de medida tiene una lectura digital que no fluctúa. Cuando un pHmetro indica un pH de 3,51, hay incertidumbre en el dígito 1 (y quizá incluso en el dígito 5). Por el contrario, algunos números son exactos, y tienen un número infinito de dígitos significativos aunque no se escriban. Para calcular la altura media de 4 personas, se debe dividir la suma de alturas (que es una cantidad medida con incertidumbre) por 4. ¡Pero hay exactamente 4 personas, no $4{,}000 \pm 0{,}002$ personas!

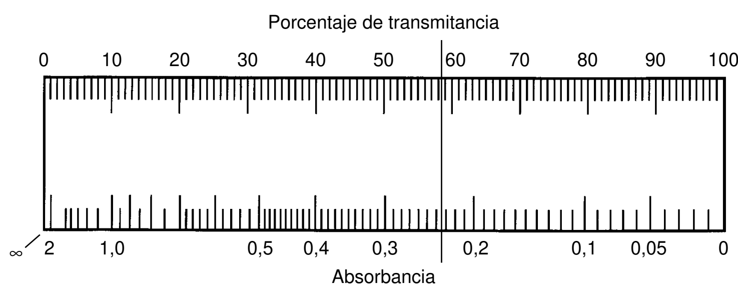


Figura 3.1 Escala de un espectrofotómetro Spectronic 20, Bausch&Lomb. La escala de porcentaje transmitancia es lineal y la de absorbancia logarítmica.

3.2 Cifras significativas en operaciones aritméticas

Consideremos ahora la cuestión de cuántos dígitos se deben mantener en un resultado después de hacer operaciones aritméticas con los datos del problema. Sólo se debe redondear en la *respuesta final* (no en los resultados intermedios), para evitar errores por redondeo.

Suma y resta

Si los números que se suman o restan tienen igual número de dígitos, el resultado tendrá el *mismo número de decimales* que los números individuales:

$$\begin{array}{r} 1{,}362 \times 10^{-4} \\ +\ 3{,}111 \times 10^{-4} \\ \hline 4{,}473 \times 10^{-4} \end{array}$$

El número de cifras significativas en la respuesta puede ser mayor o menor que las de los datos originales.

$$\begin{array}{r} 5{,}345 \\ +\ 6{,}728 \\ \hline 12{,}073 \end{array} \qquad \begin{array}{r} 7{,}26 \times 10^{14} \\ -6{,}69 \times 10^{14} \\ \hline 0{,}57 \times 10^{14} \end{array}$$

Si los números que se suman no tienen el mismo número de cifras significativas, el último número cierto es el que limita la suma. Por ejemplo, la masa molecular del KrF_2 se conoce sólo hasta la segunda cifra decimal, porque la masa atómica del Kr sólo se conoce hasta la segunda cifra decimal.

Consultar la tabla periódica de las guardas delanteras del libro. Hay que asegurarse de que se sabe interpretar las incertidumbres de las masas atómicas. En el caso del F y del Kr, las masas atómicas son

F: 18,998 403 2 ± 0,000 000 5
Kr: 83,80 ± 0,01

$$\begin{array}{rl} 18{,}998\,403\,2 & \text{(F)} \\ +\ 18{,}998\,403\,2 & \text{(F)} \\ +\ 83{,}80 & \text{(Kr)} \\ \hline 121{,}79\underbrace{6\,806\,4}_{\text{No significativos}} & \end{array}$$

El número 121,796 806 4 debe ser redondeado a 121,80 como resultado final.

Reglas para redondear números

Cuando se redondea, hay que considerar *todos* los dígitos *que siguen* a la última cifra significativa. En el ejemplo precedente, los dígitos 68 064 están detrás de la última cifra significativa. Dado que este número está más cerca de la próxima cifra decimal, redondeamos el 9 a 10 (en el ejemplo, redondeamos a 121,80 en lugar de a 121,79). Si las cifras no significativas estuvieran más próximas a la cifra decimal anterior, redondearíamos hacia abajo. Por ejemplo, el resultado 121,794 8 se debe redondear a 121,79.

En el caso especial de que la primera cifra no significativa sea 5, una norma puede ser redondear a la cifra *par* más próxima. Así, 43,550 00 se redondea a 43,6, si sólo tenemos tres cifras significativas. Y si hemos de tomar tres cifras significativas en $1{,}425 \times 10^{-9}$, se redondearía a $1{,}42 \times 10^{-9}$. Pero, el número $1{,}425\,01 \times 10^{-9}$ se redondearía a $1{,}43 \times 10^{-9}$, porque 501 está más cerca de la siguiente cifra decimal. La regla de redondear a la cifra par más próxima se hace para evitar resultados que aumenten o disminuyan sistemáticamente tras sucesivos redondeos. Así, la mitad de redondeos serán hacia arriba y la otra mitad hacia abajo.

Cuando se suman o restan números expresados en notación científica, todos los números deben tener el mismo exponente:

Sumas y restas: Expresar todos los números con el mismo exponente, y alinearlos respecto al punto decimal. Redondear el resultado de manera que tenga el mismo número de cifras decimales que el sumando que tenga menos.

$$\begin{array}{r} 1{,}632 \times 10^{5} \\ +\ 4{,}107 \times 10^{3} \\ +\ 0{,}984 \times 10^{6} \\ \hline \end{array} \quad \Rightarrow \quad \begin{array}{rl} 1{,}632 & \times 10^{5} \\ +\ 0{,}041\,07 & \times 10^{5} \\ +\ 9{,}84 & \times 10^{5} \\ \hline 11{,}51 & \times 10^{5} \end{array}$$

El resultado $11{,}513\,07 \times 10^5$ se redondea a $11{,}51 \times 10^5$, porque el número $9{,}84 \times 10^5$ limita la suma a dos cifras decimales cuando todos los números están expresados como múltiplos de 10^5.

Multiplicación y división

En la multiplicación y división normalmente estamos limitados por el número de dígitos del número con menos cifras significativas:

$$\begin{array}{r} 3{,}26 \times 10^{-5} \\ \times\ 1{,}78 \qquad \\ \hline 5{,}80 \times 10^{-5} \end{array} \qquad \begin{array}{r} 4{,}317\,9 \times 10^{12} \\ \times\ 3{,}6 \qquad \times 10^{-19} \\ \hline 1{,}6 \qquad \times 10^{-6} \end{array} \qquad \begin{array}{r} 34{,}60 \\ \div\ 2{,}462\,87 \\ \hline 14{,}05 \end{array}$$

Las potencias de 10 no influyen en el número de cifras que se pueden mantener en el resultado.

Logaritmos y antilogaritmos

El **logaritmo** en base 10 de n es el número a, cuyo valor es tal que $n = 10^a$:

Logaritmo de n: $\quad n = 10^a \quad$ significa que $\quad \log n = a \qquad$ **(3.1)**

$10^{-3} = \frac{1}{10^3} = \frac{1}{1\,000} = 0{,}001$

Por ejemplo, 2 es el logaritmo de 100, porque $100 = 10^2$. El logaritmo de 0,001 es -3 porque $0{,}001 = 10^{-3}$. Para hallar el logaritmo de un número con la calculadora, basta introducir el número y pulsar la función *log*.

En la ecuación 3.1, el número n es el **antilogaritmo** de a. Esto es, el antilogaritmo de 2 es 100, porque $10^2 = 100$, y el antilogaritmo de -3 es 0,001 porque $10^{-3} = 0{,}001$. Las calculadoras tienen la tecla 10^x o bien *antilog*. Para hallar el antilogaritmo de un número con la calculadora se introduce el número y se pulsa 10^x (o *antilog*).

Un logaritmo consta de la **característica** y de la **mantisa**. La característica es la parte entera, y la mantisa es la parte decimal:

$$\log 339 = \underbrace{2}_{\substack{\text{Característica}\\ = 2}},\underbrace{530}_{\substack{\text{Mantisa}\\ = 0{,}530}} \qquad \log(3{,}39 \times 10^{-5}) = \underbrace{-4}_{\substack{\text{Característica}\\ = -4}},\underbrace{470}_{\substack{\text{Mantisa}\\ = 0{,}470}}$$

Número de dígitos de la ***mantisa*** del log x = número de cifras significativas de x.

$$\log(\underbrace{5{,}403}_{4\ \text{dígitos}} \times 10^{-8}) = -7,\underbrace{267\,4}_{4\ \text{dígitos}}$$

El número 339 puede escribirse $3{,}39 \times 10^2$. *El número de dígitos en la mantisa del log 339 debe ser igual al número de cifras significativas que 339.* El logaritmo de 339 se expresa correctamente como 2,530. La *característica*, 2, sólo indica el exponente $3{,}39 \times 10^2$.

Para ver que la tercera cifra decimal es la última cifra significativa, consideremos los siguientes resultados:

$$10^{2{,}531} = 340\ (339{,}6)$$
$$10^{2{,}530} = 339\ (338{,}8)$$
$$10^{2{,}529} = 338\ (338{,}1)$$

Los números entre paréntesis son los resultados previos al redondeo de las tres cifras. Cambiando la tercera cifra decimal del exponente en una sola unidad, también cambia en una unidad la tercera cifra de 339.

Número de dígitos en antilog x ($= 10^x$) = número de cifras significativas en la ***mantisa*** de x.

$$10^{6,\underbrace{142}_{3\ \text{dígitos}}} = \underbrace{1{,}39}_{3\ \text{dígitos}} \times 10^6$$

Cuando se convierte un logaritmo en antilogaritmo, *el número de cifras significativas en el antilogaritmo debe ser igual al número de dígitos de la mantisa.* Por tanto,

$$\text{antilog}(-3,\underbrace{42}_{2\ \text{dígitos}}) = 10^{-3,\underbrace{42}_{2\ \text{dígitos}}} = \underbrace{3{,}8}_{2\ \text{dígitos}} \times 10^{-4}$$

Veamos algunos ejemplos que muestran el uso correcto de cifras significativas:

$$\log 0{,}001\,237 = -2{,}907\,6 \qquad \text{antilog}\ 4{,}37 = 2{,}3 \times 10^4$$
$$\log 1\,237 = 3{,}092\,4 \qquad 10^{4{,}37} = 2{,}3 \times 10^4$$
$$\log 3{,}2 = 0{,}51 \qquad 10^{-2{,}600} = 2{,}51 \times 10^{-3}$$

3.3 Cifras significativas y gráficos

Cuando se dibuja un gráfico con un ordenador, se debe pensar ante todo si se quiere representar un comportamiento cualitativo de los datos (figura 3.2), o valores exactos. Si se quiere usar el gráfico (como el de la figura 3.3) para leer valores, desde luego los dos

ejes de coordenadas deben estar escalados. Además, es recomendable superponer una cuadrícula.

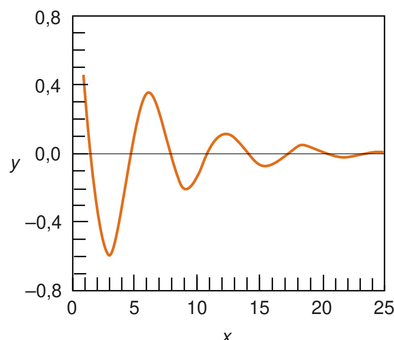


Figura 3.2 Ejemplo de un gráfico que representa de forma cualitativa la función $y = e^{-x/6} \cos x$. Las coordenadas del gráfico no pretenden ser exactas.

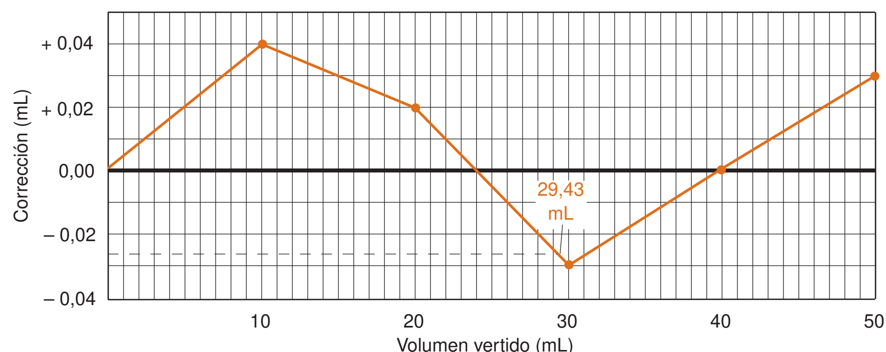
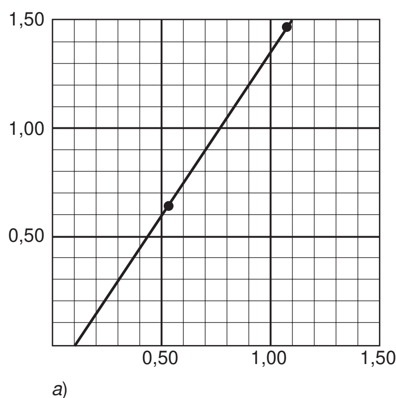


Figura 3.3 Curva de calibrado de una bureta de 50 mL. El volumen vertido se puede leer con una aproximación de 0,1 mL. Si la lectura de la bureta es 29,43 mL, se puede encontrar en el gráfico con bastante exactitud el factor de corrección que le corresponde. La corrección en el eje de ordenadas (eje *y*), para un valor de 29,4 mL en el eje de abscisas (eje *x*), es −0,03 mL (con una aproximación de 0,01 mL).

El espaciado de la cuadrícula del gráfico debe ser coherente con el número de cifras significativas de las coordenadas. El gráfico de la figura 3.4a tiene un espaciado razonable para los puntos (0,53, 0,63) y (1,08, 1,47). Cada división son 0,1 unidades, de forma que se puede estimar la posición de una centésima de unidad. El gráfico de la figura 3.4b tiene el mismo tamaño, pero sus divisiones no son suficientemente pequeñas para estimar la posición de 0,01 unidades. Se deben escalar las coordenadas de un gráfico de manera que los datos estén separados entre sí lo más posible.



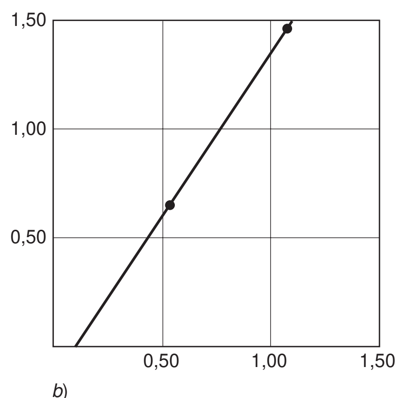


Figura 3.4 Gráficos que muestran la elección del espaciado según el número de cifras significativas de los datos. El gráfico (*b*) no tiene divisiones suficientemente pequeñas para representar datos exactos hasta las centésimas.

3.4 Tipos de error

Toda medida tiene alguna incertidumbre, que se llama *error experimental*. Los resultados se pueden expresar con un mayor o menor grado de confianza, pero nunca con entera certeza. Los errores experimentales se clasifican en *sistemáticos* y *aleatorios*.

Error sistemático

Un **error sistemático**, también llamado **error determinado**, se origina o por un fallo del diseño del experimento o por un fallo del equipo. Si se repite el experimento exactamente de la misma manera, este error se vuelve a producir. En principio, el error sistemático puede descubrirse y corregirse, aunque puede ser una tarea difícil.

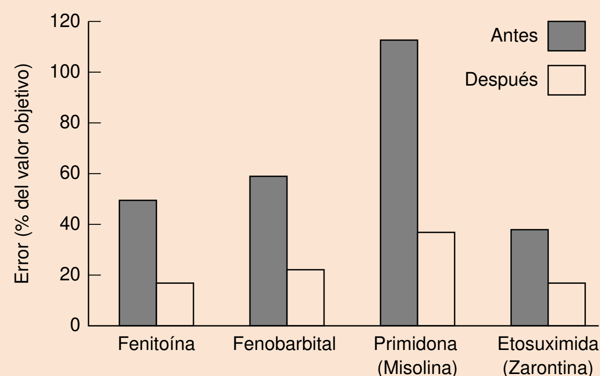
Un *error sistemático* es un error que se reproduce, y que puede ser detectado y corregido. El recuadro 3.1 describe materiales estándar de referencia diseñados para reducir errores sistemáticos.

Recuadro 3.1 Materiales estándar de referencia

Las medidas inexactas de un laboratorio pueden ocasionar diagnósticos y tratamientos médicos equivocados, pérdida de tiempo de fabricación, consumo inútil de energía y materiales, rechazo de productos fabricados y problemas de fiabilidad de los mismos. Para minimizar los errores en las medidas de un laboratorio, el National Institute of Standards and Technology (NIST) de U.S.A. distribuye más de 1000 materiales estándar de referencia, como metales, productos químicos, gomas, plásticos, materiales de ingeniería, sustancias radiactivas, y estándares clínicos y medioambientales, que pueden usarse para comprobar la exactitud de los procedimientos analíticos que se usan en los distintos laboratorios.[1]

Por ejemplo, en el tratamiento de la epilepsia, los médicos dependen de los resultados de ensayos de laboratorio que miden la concentración de fármacos anticonvulsivos en el suero sanguíneo. Cuando la concentración es demasiado baja, hay peligro de ataques de epilepsia; pero concentraciones muy altas son tóxicas. Dado que los ensayos de muestras idénticas de suero en diferentes laboratorios daban una dispersión excesivamente grande de resultados, el NIST desarrolló un material estándar de referencia con concentraciones conocidas de medicamento antiepiléptico en suero. Este material de referencia permite en la actualidad que diferentes laboratorios detecten y corrijan errores en sus procedimientos de ensayo.

Antes de la introducción de este material de referencia, cinco laboratorios que analizaron muestras idénticas dieron un intervalo de resultados con errores desde el 40 al 110% del valor esperado. Después de la distribución del material de referencia, el error se redujo a un intervalo de un 20 a un 40%.



Modos de detectar un error sistemático:

1. Analizar muestras de composición conocida, tales como un material estándar de referencia. El método ensayado debe reproducir el resultado conocido (véase el ejemplo del recuadro 15.1).
2. Analizar muestras de «blanco», es decir que no contienen el analito que se investiga. Si se observa un resultado distinto de cero, el método en cuestión acarrea un error por exceso.
3. Usar métodos analíticos diferentes para medir la misma cantidad. Si los resultados no concuerdan, hay un error en uno (o más) de los métodos.
4. *Comparación entre varios laboratorios*: designar diferentes personas en varios laboratorios para analizar muestras idénticas por los mismos o diferentes métodos. Si existen discrepancias por encima del error aleatorio estimado, es que existe un error sistemático.

Por ejemplo, si se usa un pHmetro, que no ha sido estandarizado correctamente, se comete un error sistemático. Supongamos que se cree que el pH del tampón usado para estandarizar el equipo es 7, pero en realidad es 7,08. Entonces todas las lecturas serán 0,08 unidades de pH más bajas. Si se lee un pH 5,60, el pH real de la muestra es 5,68. Este error sistemático se podría descubrir usando un segundo tampón de pH conocido, para comprobar el aparato.

Se produce también un error sistemático cuando se usa una bureta no calibrada. La tolerancia del fabricante para una bureta de 50 mL de clase A es $\pm 0{,}05$ mL. Si se cree haber vertido 29,43 mL, el volumen real podría ser cualquiera desde 29,38 a 29,48 mL, y estar todavía dentro de la tolerancia. Una manera de corregir un error de este tipo es construyendo una curva experimental de calibrado, como la de la figura 3.3. Para hacer esto, verter agua destilada desde la bureta a un matraz y pesarlo. Determinar el volumen de agua a partir de su masa usando la tabla 2.6. La figura 3.3 nos indica que debemos aplicar un factor de corrección de $-0{,}03$ mL al valor medido de 29,43 mL. El volumen real vertido es, pues, $29{,}43 - 0{,}03 = 29{,}40$ mL.

Un rasgo característico del error sistemático es que es reproducible. En la bureta que acabamos de comentar, el error siempre es de $-0{,}03$ mL cuando la lectura de la bureta sea 29,43 mL. Puede que el error sistemático sea siempre positivo en algunos tramos, y siempre negativo en otros. Trabajando con cuidado e inteligencia se pueden detectar y corregir algunos errores sistemáticos.

Error aleatorio

Los *errores aleatorios* no pueden ser eliminados, pero pueden reducirse mejorando el trabajo experimental.

El **error aleatorio**, también llamado **error indeterminado** se origina por efectos de variables incontroladas (y quizá incontrolables) en cada medida. El error aleatorio tiene igual probabilidad de ser positivo o negativo. Siempre está presente y no puede ser corregido. Un error aleatorio es el asociado a la lectura de una escala. Si diferentes personas leyeran la escala de la figura 3.1, darían valores distintos, porque la interpolación entre las rayas de una escala es subjetiva. Incluso, una persona, al leer el mismo instrumento varias veces, puede dar diferentes lecturas. Otra causa de error indeterminado es el ruido eléctrico aleatorio de un instrumento. En este caso se presentan fluctuaciones

positivas o negativas con aproximadamente igual frecuencia y no pueden ser eliminadas por completo.

Precisión y exactitud

La **precisión** es una medida de la reproducibilidad de un resultado. Si se mide una cantidad varias veces y los valores concuerdan mucho entre sí, se dice que la medida es precisa. Si los valores varían mucho, la medida no es muy precisa. La **exactitud** describe la proximidad del valor medido al valor «verdadero». Si se dispone de un estándar conocido (tal como un Material Estándar de Referencia, explicado en el recuadro 3.1), la exactitud mide la proximidad del valor medido al valor certificado.

Precisión: Reproducibilidad

Exactitud: Proximidad a la «verdad»

Una medida puede ser reproducible pero errónea. Por ejemplo, si se comete un error al preparar una disolución valorante, ésta no tendrá la concentración deseada. Luego se podría hacer una serie de valoraciones reproducibles, pero los resultados serán incorrectos porque la concentración de la disolución utilizada como valorante no era la que se creía. En este caso, la precisión es buena; pero la exactitud, mala. En cambio, es posible obtener medidas poco reproducibles, pero en torno al valor correcto. En este caso, la precisión es mala; pero la exactitud, buena. Un procedimiento ideal es el que a la vez es preciso y exacto.

La exactitud se ha definido como la proximidad al valor «verdadero». La palabra *verdadero* está entre comillas, porque alguien debería *medir* el valor «verdadero», y ya sabemos que *toda* medida lleva asociada algún error. El valor «verdadero» es el mejor valor obtenido por una persona experimentada y que usa un procedimiento bien comprobado. Es deseable comprobar el resultado usando diferentes procedimientos, porque, incluso cuando un método es preciso, un error sistemático puede ocasionar que los métodos no concuerden. La concordancia entre varios métodos nos da confianza, aunque nunca es una prueba definitiva de que los resultados son exactos.

Incertidumbre absoluta y relativa

La **incertidumbre absoluta** expresa el margen de incertidumbre asociado a una medida. Si la incertidumbre estimada al leer una bureta calibrada es $\pm 0{,}02$ mL, decimos que la incertidumbre absoluta de la lectura es $\pm 0{,}02$ mL.

Una incertidumbre de $\pm 0{,}02$ indica que, si la lectura es 13,33, el verdadero valor podría ser cualquiera de los que se encuentran en el intervalo de 13,31 a 13,35.

La **incertidumbre relativa** compara el valor de la incertidumbre absoluta con el valor de la medida. La incertidumbre relativa de la lectura de una bureta de $12{,}35 \pm 0{,}02$ mL es un cociente sin dimensiones:

Incertidumbre relativa

$$\text{Incertidumbre relativa} = \frac{\text{incertidumbre absoluta}}{\text{valor de la medida}} \tag{3.2}$$

$$= \frac{0{,}02 \text{ mL}}{12{,}35 \text{ mL}} = 0{,}002$$

La incertidumbre relativa en porcentaje es simplemente:

Incertidumbre relativa en porcentaje:

$$\text{Incertidumbre relat. en porcentaje} = 100 \times \text{incert. relativa} \tag{3.3}$$

$$= 100 \times 0{,}002 = 0{,}2\%$$

Si la incertidumbre absoluta de la lectura de la bureta es constante y vale $\pm 0{,}02$ mL el porcentaje de incertidumbre es 0,2% para un volumen de 10 mL y 0,1% para un volumen de 20 mL.

Al usar una bureta de 50 mL hay que diseñar la valoración de modo que se necesiten entre 20 y 40 mL de reactivo, a fin de tener una incertidumbre relativa pequeña, de 0,1-0,05%.

El análisis gravimétrico se debe planificar de manera que se obtenga suficiente precipitado. Si se pesa con una precisión de $\pm$ 0,3 mg, un precipitado de 100 mg tiene un error relativo de pesada de 0,3%, y un precipitado de 300 mg, una incertidumbre de 0,1%.

3.5 Propagación de la incertidumbre

De ordinario podemos estimar o medir el error aleatorio de una medida, como la longitud de un objeto o la temperatura de una disolución. La incertidumbre se puede basar en la facilidad de lectura de un instrumento, o en la experiencia que se tenga en la aplicación de

La desviación estándar y el intervalo de confianza se tratan en el siguiente capítulo.

un método particular. Cuando es posible, la incertidumbre se expresa mediante la *desviación estándar* o el *intervalo de confianza*; estos parámetros están basados en una serie de medidas replicadas. A continuación nos referimos sólo a errores aleatorios. Suponemos que el error sistemático ha sido detectado y corregido.

En la mayoría de los trabajos experimentales es necesario hacer operaciones aritméticas con varios números, que tienen, cada uno de ellos, un error aleatorio. La incertidumbre más probable del resultado no es simplemente la suma de los errores individuales, porque es probable que algunos de ellos sean positivos, y otros negativos. Es de esperar, pues, que algunos errores se compensen entre sí.

Sumas y restas

Supongamos que tenemos que hacer la siguiente operación, donde las incertidumbres experimentales de los datos, designadas por e_1, e_2 y e_3, se dan entre paréntesis:

$$\begin{array}{rl} 1{,}76\ (\pm 0{,}03) & \leftarrow e_1 \\ +\ 1{,}89\ (\pm 0{,}02) & \leftarrow e_2 \\ \underline{-\ 0{,}59\ (\pm 0{,}02)} & \leftarrow e_3 \\ 3{,}06\ (\pm e_4) & \end{array} \tag{3.4}$$

El resultado de la operación aritmética es 3,06, pero ¿qué incertidumbre tiene este resultado?

En las sumas y restas, la incertidumbre de la respuesta se obtiene a partir de las *incertidumbres absolutas* de los términos individuales del modo siguiente:

En las operaciones de suma y resta se utiliza la incertidumbre *absoluta*.

Incertidumbre en sumas y restas:

$$e_4 = \sqrt{e_1^2 + e_2^2 + e_3^2} \tag{3.5}$$

Para la suma de la ecuación 3.4, podemos escribir:

$$e_4 = \sqrt{(0{,}03)^2 + (0{,}02)^2 + (0{,}02)^2} = 0{,}04_1$$

La incertidumbre absoluta e_4 es $\pm 0{,}04$, y así podemos dar como resultado $3{,}06 \pm 0{,}04$. Aunque hay sólo una cifra significativa en esa incertidumbre, en un principio escribimos $0{,}04_1$, con el subíndice de la primera cifra no significativa. Retenemos una o más cifras no significativas para evitar introducir errores de redondeo en cálculos posteriores con el número $0{,}04_1$. La cifra no significativa del subíndice nos recuerda dónde está la última cifra significativa, que debe figurar al final de los cálculos.

Para expresar en porcentaje la incertidumbre relativa de la suma de la ecuación 3.4, escribimos

$$\text{Incertidumbre relativa en porcentaje} = \frac{0{,}04_1}{3{,}06} \times 100 = 1{,}_3\%$$

La incertidumbre, $0{,}04_1$, del resultado, 3,06, es $1{,}_3\%$. El subíndice 3 en $1{,}_3\%$ no es significativo. Lógicamente, al final hay que quitar las cifras no significativas, y expresar el resultado final como

La incertidumbre relativa se puede hallar al final de los cálculos.

3,06 (±0,04) (incertidumbre absoluta)
3,06 (±1%) (incertidumbre relativa)

Ejemplo Incertidumbre de una lectura de bureta

El volumen vertido por una bureta es la diferencia entre la lectura final y la inicial. Suponiendo que la incertidumbre de cada lectura es ±0,02 mL, ¿qué incertidumbre tiene el volumen vertido?

SOLUCIÓN Supongamos que la lectura inicial es 0,05 (±0,02 mL) y la lectura final 17,88 (±0,02 mL). El volumen vertido es la diferencia

$$\begin{array}{r} 17{,}88\ (\pm 0{,}02) \\ \underline{-\ 0{,}05\ (\pm 0{,}02)} \\ 17{,}83\ (\pm e) \end{array} \qquad e = \sqrt{0{,}02^2 + 0{,}02^2} = 0{,}02_8 \approx 0{,}03$$

Independientemente de las lecturas inicial y final, si la incertidumbre de cada una de ellas es ±0,02 mL, la incertidumbre del volumen vertido es ±0,03 mL.

Multiplicación y división

En el caso de multiplicaciones y divisiones, lo primero que hay que hacer es expresar todas las incertidumbres relativas en porcentaje. A continuación el error del producto o cociente se calcula como sigue:

Incertidumbre en una multiplicación o división:

$$\%e_4 = \sqrt{(\%e_1)^2 + (\%e_2)^2 + (\%e_3)^2} \quad \textbf{(3.6)}$$

En multiplicaciones y divisiones se usan las incertidumbres relativas expresadas en porcentaje.

Por ejemplo, consideremos las siguientes operaciones:

$$\frac{1{,}76\ (\pm 0{,}03) \times 1{,}89\ (\pm 0{,}02)}{0{,}59\ (\pm 0{,}02)} = 5{,}64 \pm e_4$$

Primero se convierten las incertidumbres absolutas en incertidumbres relativas expresadas en porcentajes.

Consejo Retener una o más cifras significativas extra durante todos los cálculos. Luego redondear al número correcto de dígitos. Cuando se guardan en una calculadora resultados intermedios, mantener todos los dígitos sin redondearlos.

$$\frac{1{,}76\ (\pm 1{,}_7\%) \times 1{,}89\ (\pm 1{,}_1\%)}{0{,}59\ (\pm 3{,}_4\%)} = 5{,}64 \pm e_4$$

Después se halla la incertidumbre relativa del resultado, en porcentaje, usando la ecuación 3.6.

$$\%e_4 = \sqrt{(1{,}_7)^2 + (1{,}_1)^2 + (3{,}_4)^2} = 4{,}_0\%$$

El resultado es, pues, $5{,}6_4\ (\pm 4{,}_0\%)$.

Para convertir la incertidumbre relativa en absoluta se calcula el $4{,}_0\%$ del resultado:

$$4{,}_0\% \times 5{,}6_4 = 0{,}04_0 \times 5{,}6_4 = 0{,}2_3$$

El resultado es $5{,}6_4\ (\pm 0{,}2_3)$. Finalmente, eliminando los dígitos no significativos,

5,6 (±0,2) (incertidumbre absoluta)
5,6 (±4%) (incertidumbre relativa)

En multiplicaciones y divisiones, se usan incertidumbres relativas en porcentaje. La incertidumbre absoluta se puede hallar al final de los cálculos.

El denominador del problema original, 0,59, es el que limita el resultado a 2 dígitos.

Operaciones combinadas

Consideremos un cálculo que incluye una resta y una división:

$$\frac{[1{,}76\ (\pm 0{,}03) - 0{,}59\ (\pm 0{,}02)]}{1{,}89\ (\pm 0{,}02)} = 0{,}619_0 \pm ?$$

Primero se calcula la diferencia del numerador, usando incertidumbres absolutas. Así pues,

$$1{,}76\ (\pm 0{,}03) - 0{,}59\ (\pm 0{,}02) = 1{,}17\ (\pm 0{,}03_6)$$

porque $\sqrt{(0{,}03)^2 + (0{,}02)^2} = 0{,}03_6$.

Después se convierten las incertidumbres en incertidumbre relativa en porcentaje:

$$\frac{1{,}17\ (\pm 0{,}03_6)}{1{,}89\ (\pm 0{,}02)} = \frac{1{,}17\ (\pm 3{,}_1\%)}{1{,}89\ (\pm 1{,}_1\%)} = 0{,}619_0\ (\pm 3{,}_3\%)$$

porque $\sqrt{(3{,}_1\%)^2 + (1{,}_1\%)^2} = 3{,}_3\%$.

El porcentaje de incertidumbre relativa es $3{,}_3\%$, de manera que la incertidumbre absoluta es $0{,}03_3 \times 0{,}619_0 = 0{,}02_0$. Podemos escribir como resultado final

$0{,}619\ (\pm 0{,}02_0)$ (incertidumbre absoluta)
$0{,}619\ (\pm 3{,}_3\%)$ (incertidumbre relativa)

Puesto que la incertidumbre empieza en la segunda cifra decimal, lo lógico es redondear el resultado a 0,01:

Para dar el resultado de un cálculo de una forma rigurosa hay que darlo con su incertidumbre.

0,62 (±0,02) (incertidumbre absoluta)
0,62 (±3%) (incertidumbre relativa)

Regla *segura* de cifras significativas

Una norma segura: La última cifra significativa es la primera cifra incierta.

La primera cifra incierta del resultado es la última cifra significativa. Por ejemplo, en el cociente

$$\frac{0{,}002\,364\ (\pm 0{,}000\,003)}{0{,}025\,00\ (\pm 0{,}000\,05)} = 0{,}094\,6\ (\pm 0{,}000\,2)$$

la incertidumbre ($\pm 0{,}000\,2$) se presenta en la cuarta cifra decimal. Por consiguiente, el resultado correctamente expresado tiene *tres* cifras significativas, aun cuando los datos de partida tengan cuatro cifras. La primera cifra no cierta del resultado es la última cifra significativa. El cociente

$$\frac{0{,}002\,664\ (\pm 0{,}000\,003)}{0{,}025\,00\ (\pm 0{,}000\,05)} = 0{,}106\,6\ (\pm 0{,}000\,2)$$

se expresa con *cuatro* cifras significativas porque la incertidumbre aparece en la cuarta cifra. El cociente

$$\frac{0{,}821\ (\pm 0{,}002)}{0{,}803\ (\pm 0{,}002)} = 1{,}022\ (\pm 0{,}004)$$

se expresa con *cuatro* cifras, aun cuando el dividendo y el divisor tienen *tres* cifras.

Ejemplo Cifras significativas en el trabajo de laboratorio

La explicación de cómo se calcula la incertidumbre de la masa molecular del NH_3 se encuentra al final de este capítulo

$$\begin{array}{ll} \text{N:} & 14{,}006\,74 \pm 0{,}000\,07 \\ +3\text{H:} & +3(1{,}007\,94 \pm 0{,}000\,07) \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{N:} & 14{,}006\,74 \pm 0{,}000\,07 \\ +3\text{H:} & +3{,}023\,82 \pm 0{,}000\,21 \\ \hline NH_3\text{:} & 17{,}030\,56 \pm \sqrt{0{,}000\,07^2 + 0{,}000\,21^2} \\ = & 17{,}030\,5_6 \pm 0{,}000\,2_2 \\ = & 17{,}030\,6 \pm 0{,}000\,2 \end{array}$$

Si se preparó una disolución de NH_3 0,250 M diluyendo 8,45($\pm$0,04) mL de NH_3 de 28,0($\pm$0,5) % p (densidad = 0,899($\pm$0,003) g/mL) hasta 500,0($\pm$0,2) mL, hallar la incertidumbre asociada a la concentración 0,250 M. La masa molecular del NH_3, 17,030 6 g/mol, tiene una incertidumbre despreciable frente a las otras incertidumbres de este problema.

SOLUCIÓN Para hallar la incertidumbre de la molaridad, necesitamos encontrar la incertidumbre de los moles introducidos en el matraz de 500 mL. El reactivo concentrado contiene 0,899 ($\pm$0,003) g de disolución por mililitro. El porcentaje en peso nos indica que el reactivo contiene 0,280 ($\pm$0,005) g de NH_3 por gramo de disolución. En los cálculos que siguen retenemos dígitos no significativos y redondeamos sólo al final.

Gramos de NH_3 por mL en el reactivo concentrado

$$= 0{,}899\ (\pm 0{,}003) \frac{\text{g disolución}}{\text{mL}} \times 0{,}280\ (\pm 0{,}005) \frac{\text{g } NH_3}{\text{g disolución}}$$

$$= 0{,}899\ (\pm 0{,}334\%) \frac{\text{g disolución}}{\text{mL}} \times 0{,}280\ (\pm 1{,}79\%) \frac{\text{g } NH_3}{\text{g disolución}}$$

$$= 0{,}251\,7\ (\pm 1{,}82\%) \frac{\text{g } NH_3}{\text{mL}}$$

En multiplicaciones, hay que convertir la incertidumbre absoluta en incertidumbre relativa en porcentaje.

porque $\sqrt{(0{,}334\%)^2 + (1{,}79\%)^2} = 1{,}82\%$.

A continuación, hallamos los moles de amoniaco contenidos en 8,45 ($\pm$0,04) mL de reactivo concentrado. La incertidumbre relativa del volumen es $(0{,}04/8{,}45) \times 100 = 0{,}473\%$

$$\text{moles de } NH_3 = \frac{0{,}251\,7\ (\pm 1{,}82\%) \frac{\text{g } NH_3}{\text{mL}} \times 8{,}45\ (\pm 0{,}473\%)\ \text{mL}}{17{,}030\,6\ (\pm 0\%) \frac{\text{g } NH_3}{\text{mol}}}$$

$$= 0{,}124\,9\ (\pm 1{,}88\%)\ \text{mol}$$

porque $\sqrt{(1{,}82\%)^2 + (0{,}473\%)^2 + (0\%)^2} = 1{,}88\%$.

Esta cantidad de amoniaco se diluyó a 0,500 0 ($\pm$0,000 2) L. La incertidumbre relativa del resultado final es $(0{,}000\,2/0{,}500\,0) \times 100 = 0{,}04\%$. La molaridad es

$$\frac{\text{mol } NH_3}{\text{L}} = \frac{0{,}124\,9\ (\pm 1{,}88\%)\ \text{mol}}{0{,}500\,0\ (\pm 0{,}04\%)\ \text{L}}$$

$$= 0{,}249\,8\ (\pm 1{,}88\%)\ \text{M}$$

porque $\sqrt{(1{,}88\%)^2 + (0{,}04\%)^2} = 1{,}88\%$. La incertidumbre absoluta de 1,88% de 0,249 8 M = 0,047 M. La incertidumbre de la molaridad está en la tercera cifra decimal, y por tanto, el resultado final, una vez redondeado, es

$$[NH_3] = 0{,}250\ (\pm 0{,}005)\ M$$

Potencias y logaritmos

La incertidumbre relativa en porcentaje de y ($\%e_y$) de la función x^a, *es* igual a a veces la incertidumbre relativa en porcentaje de $x(\%e_x)$:

Para calcular una potencia o una raíz en la calculadora, se debe usar la función y^x. Por ejemplo, para hallar una raíz cúbica ($y^{1/3}$), basta elevar y a 0,333 333 333... con el botón y^x

Incertidumbre de potencias y raíces:
$$y = x^a \quad \Rightarrow \quad \%e_y = a(\%e_x) \qquad \textbf{(3.7)}$$

Por ejemplo, si $y = \sqrt{x} = x^{1/2}$, una incertidumbre del 2% en x produce una incertidumbre en $\left(\frac{1}{2}\right)(2\%) = 1\%$ en y. Si $y = x^3$, una incertidumbre en x del 2% produce una incertidumbre en y del (3)(2%) = 6%.

Si y es la base de logaritmos decimales de x, la incertidumbre absoluta de y (e_y) es proporcional a la incertidumbre relativa de x (e_x/x):

Incertidumbre del logaritmo:
$$y = \log x \quad \Rightarrow \quad e_y = \frac{1}{\ln 10}\frac{e_x}{x} \approx 0{,}434\,29\,\frac{e_x}{x} \qquad \textbf{(3.8)}$$

No se debe operar, pues, con porcentajes de incertidumbre relativa [$100 \times (e_x/x)$] al hacer cálculos con logaritmos y antilogaritmos, porque en un miembro de la ecuación 3.8 figura incertidumbre relativa, y en el otro incertidumbre absoluta.

Hay que usar la incertidumbre relativa (e_x/x), y no el porcentaje de incertidumbre relativa [$100 \times (e_x/x)$], en cálculos donde intervenga log x, ln x, 10^x y e^x.

El **logaritmo natural** (ln) de x es el número y, cuyo valor es tal que $x = e^y$, donde e (= 2,718 28….) es la base de los logaritmos naturales. La incertidumbre absoluta de y es igual a la incertidumbre relativa de x.

Recuadro 3.2 Propagación de la incertidumbre en el producto $x \cdot x$

En la tabla 3.1 se dice que la incertidumbre de la función $y = x^a$ es $\%e_y = a(\%e_y)$. Si $y = x^2$, $\%e_y = 2(\%e_y)$. Una incertidumbre del 3% en x conduce a una incertidumbre en y del (2)(3%) igual a 6%.

Pero ¿qué ocurre si aplicamos la fórmula 3.6 de la multiplicación al producto $x \cdot x$?

$$x(\pm e_1) \cdot x\,(\pm e_2) = x^2\,(\pm e_3)$$
$$\%e_3 = \sqrt{(\%e_1)^2 + (\%e_2)^2}$$
$$= \sqrt{(3\%)^2 + (3\%)^2} = 4{,}_2\%$$

¿Qué incertidumbre es la correcta, 6% de la tabla 3.1 ó $4{,}_2$ de la ecuación 3,6?

El resultado de la tabla 3.1 (6%) es el correcto. En la fórmula $y = x^2$ el error de la medida de x es siempre positivo o siempre negativo. Si el verdadero valor de x es 1,00 y el valor medido es 1,01, el valor calculado de x^2 es $(1{,}01)^2 = 1{,}02$. Es decir, si el error de la medida de x es del 1% por exceso, el error de x^2 es del 2% por exceso, porque multiplicamos un valor por exceso por otro por exceso.

La ecuación 3.6 presupone que la incertidumbre de cada factor del producto $x \cdot z$ es aleatorio e independiente uno de otro. En el producto $x \cdot z$ el valor de x podría ser unas veces alto y el de z bajo. En la mayoría de los casos, la incertidumbre de un producto $x \cdot z$ no es tan grande como la de x^2.

Ejemplo. La distancia recorrida por un objeto que cae durante un tiempo t vale $\frac{1}{2}gt^2$, donde g es la aceleración de la gravedad. Si t tiene una incertidumbre del 1%, la incertidumbre de t^2 es $2(e_t\%) = 2(1\%) = 2\%$. La incertidumbre de la distancia calculada a partir de $\frac{1}{2}gt^2$ es también 2%. Pero si se hubiera usado (incorrectamente) la ecuación 3.6 la incertidumbre de la distancia sería $\sqrt{1\%^2 + 1\%^2} = 1{,}_4\%$.

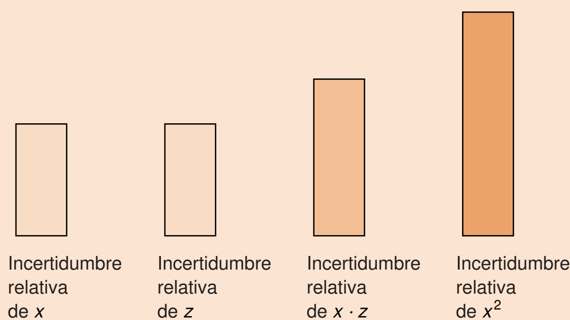


Tabla 3.1 Resumen de reglas de propagación de incertidumbres

Función	Incertidumbre	Función	Incertidumbre
$y = x_1 + x_2$	$e_y = \sqrt{e_{x_1}^2 + e_{x_2}^2}$	$y = x^a$	$\%e_y = a\,\%e_x$
$y = x_1 - x_2$	$e_y = \sqrt{e_{x_1}^2 + e_{x_2}^2}$	$y = \log x$	$e_y = \frac{1}{\ln 10}\frac{e_x}{x} \approx 0{,}434\,29\,\frac{e_x}{x}$
$y = x_1 \cdot x_2$	$\%e_y = \sqrt{\%e_{x_1}^2 + \%e_{x_2}^2}$	$y = \ln x$	$e_y = \frac{e_x}{x}$
$y = \frac{x_1}{x_2}$	$\%e_y = \sqrt{\%e_{x_1}^2 + \%e_{x_2}^2}$	$y = 10^x$	$\frac{e_y}{y} = (\ln 10)\, e_x \approx 2{,}302\,6\, e_x$
		$y = \mathrm{e}^x$	$\frac{e_y}{y} = e_x$

NOTA: x representa una variable, y a una constante que no tiene incertidumbre, e_x/x es el error relativo en x, y $\%e_x$ es $100 \times e_x/x$.

Incertidumbre de un logaritmo natural:

$$y = \ln x \quad \Rightarrow \quad e_y = \frac{e_x}{x} \tag{3.9}$$

Consideremos la función y = antilog x, que es lo mismo que decir $y = 10^x$. En este caso la incertidumbre relativa de y es proporcional a la incertidumbre absoluta de x

Incertidumbre de 10^x:

$$y = 10^x \quad \Rightarrow \quad \frac{e_y}{y} = (\ln 10)\, e_x \approx 2{,}302\,6\, e_x \tag{3.10}$$

Si $y = \mathrm{e}^x$ la incertidumbre relativa en y es igual a la absoluta en x.

Incertidumbre de e^x:

$$y = \mathrm{e}^x \quad \Rightarrow \quad \frac{e_y}{y} = e_x \tag{3.11}$$

En el apéndice C se da una norma general para la propagación de incertidumbres de cualquier función.

La tabla 3.1 resume las reglas de propagación de incertidumbres. No es preciso memorizar las reglas de exponentes, logaritmos y antilogaritmos, pero se deben saber usar.

Ejemplo Incertidumbre de la concentración de H^+

Consideremos la función pH $= -\log\,[H^+]$, donde $[H^+]$ es la molaridad de H^+. Calcular $[H^+]$ y su incertidumbre si el pH es igual a 5,21 ± 0,03.

SOLUCIÓN Ante todo es preciso calcular $[H^+]$ a partir de pH $= -\log[H^+]$: si tenemos la igualdad $a = b$, se cumple que $10^a = 10^b$; si pH $= -\log\,[H^+]$, $\log\,[H^+] = -$pH y $10^{\log[H^+]}\,(= [H^+]) = 10^{-\mathrm{pH}}$. Necesitamos, pues, encontrar la incertidumbre de la ecuación

$$[H^+] = 10^{-\mathrm{pH}} = 10^{-(5{,}21\,\pm\,0{,}03)}$$

En la tabla 3.1, la función que interesa es $y = 10^x$ para el caso en que $y = [H^+]$ y $x = -(5{,}21 \pm 0{,}03)$. Para $y = 10^x$, la tabla indica que $e_y/y = 2{,}302\,6\, e_x$.

$$\frac{e_y}{y} = 2{,}302\,6\, e_x = (2{,}302\,6)(0{,}03) = 0{,}069\,1 \tag{3.12}$$

La incertidumbre relativa de y ($= e_y/y$) es 0,069 1. Introduciendo en la ecuación 3.12 el valor de $y = 10^{-5{,}21} = 6{,}17 \times 10^{-6}$, se obtiene el resultado:

$$\frac{e_y}{y} = \frac{e_y}{6{,}17 \times 10^{-6}} = 0{,}069\,1 \quad \Rightarrow \quad e_y = 4{,}26 \times 10^{-7}$$

La concentración de $[H^+]$ es $6{,}17(\pm 0{,}426) \times 10^{-6} = 6{,}2(\pm 0{,}4) \times 10^{-6}$ M. Una incertidumbre de 0,03 en el pH origina una incertidumbre de 6,9% en $[H^+]$. Como se ve, se

retuvieron dígitos en los resultados intermedios, y no se redondeó el resultado hasta el final.

Incertidumbre de la masa molecular

¿Qué incertidumbre tiene la masa molecular de O_2? En las guardas delanteras del libro se puede ver que la masa atómica del oxígeno es 15,999 4 ± 0,000 3 g/mol. Usando sin pensar la ecuación 3.5 para hallar la incertidumbre de una suma resultaría:

$$\begin{array}{rl} 15{,}999\,4 & \pm\, 0{,}000\,3 \\ +\ 15{,}999\,4 & \pm\, 0{,}000\,3 \\ \hline 31{,}998\,8 & \underbrace{e = \sqrt{0{,}000\,3^2 + 0{,}000\,3^2}}_{\text{La regla de la suma de la ecuación 3.5}} = 0{,}000\,4_2 \end{array}$$

¡Camino equivocado!

La ecuación 3.5 es adecuada cuando los errores de todos los términos son aleatorios. Uno podría ser positivo y el otro negativo. En la mayoría de los casos, la incertidumbre de la suma es menor que 0,000 3 + 0,000 3 = 0,000 6.

No hay duda que todos los moles de oxígeno tienen la *misma masa.* La incertidumbre ± 0,000 3 significa que la verdadera masa se encuentra entre 15,999 1 y 15,999 7. Si la masa verdadera fuera 15,999 7, la masa del O_2 sería 2 × 15,999 7 = 31,998 2 g/mol. Si fuera 15,999 1, la masa del O_2 sería 2 × 15,999 1 = 31,998 2 g/mol. La masa se encuentra en el intervalo 15,999 8 ± 0,000 6. La incertidumbre no es $\pm\sqrt{0{,}000\,3^2 + 0{,}000\,3^2} = \pm\, 0{,}000\,4_2$, sino ± 2 × (0,000 3) = 0,000 6. La incertidumbre de la masa de *n* átomos es *n* × (la incertidumbre de un átomo).

Apliquemos el razonamiento para determinar la masa molecular de del C_2H_4:

$$\begin{array}{lll} \text{2C:} & 2(12{,}010\,7 \pm 0{,}000\,8) = & 24{,}021\,4 \ \pm 0{,}001\,6 \leftarrow 2 \times 0{,}000\,8 \\ \text{4H:} & 4(1{,}007\,94 \pm 0{,}000\,07) = & \underline{4{,}031\,76 \pm 0{,}000\,28} \leftarrow 4 \times 0{,}000\,07 \\ & & 28{,}053\,16 \pm ? \end{array} \quad (3.13)$$

La incertidumbre de la masa de *n* átomos idénticos vale *n* × (incertidumbre de la masa atómica).

Para hallar la incertidumbre de la suma de las masas de 2C + 4H, *usamos* la ecuación 3.5 porque las incertidumbres de las masas de C y H *son* independientes entre sí. Una podría ser positiva y la otra negativa. Por tanto, la masa molecular del C_2H_4 es

$$28{,}053\,16 \pm \sqrt{0{,}001\,6^2 + 0{,}000\,28^2}$$
$$28{,}053\,16 \pm 0{,}001\,6$$
$$28{,}053 \pm 0{,}002 \text{ g/mol}$$

Para hallar la incertidumbre de la suma de la ecuación 3.13 se debe usar la ecuación 3.5.

Vertidos múltiples de una pipeta

Una pipeta aforada de clase A de 25 mL vierte 25,00 ± 0,03 mL. El volumen real está entre 24,97 y 25,03 mL. La precisión del vertido de este volumen es mucho mejor: típicamente ±0,000 5 mL. Si vertemos 100 mL con 4 alícuotas de 25 mL, la incertidumbre total vale aproximadamente ± 4 × 0,03 = ± 0,12 mL, no $\pm\sqrt{0{,}03^2 + 0{,}03^2 + 0{,}03^2 + 0{,}03^2} = \pm 0{,}06$ mL. Esto es así por la misma razón de que la incertidumbre de la masa de 4 átomos de H es 4 × 0,000 07 g/mol. Cualquiera que sea el error de la pipeta siempre es en el mismo sentido.

La exactitud en el uso de la pipeta, se puede mejorar mucho si se calibra como se explica en el apartado 2.9. Por ejemplo, una pipeta determinada vierte un volumen medio de 24,991 mL con una desviación estándar de ± 0,000 6 mL en vertidos sucesivos. Si se usa la pipeta para verter 4 alícuotas, el verdadero volumen vertido es 4 × 24,991 = 99,964 mL. La incertidumbre no es 4 × 0,006 = 0,024 mL, porque el error unas veces es positivo y otras negativo. La incertidumbre es $\pm\sqrt{0{,}006^2 + 0{,}006^2 + 0{,}006^2 + 0{,}006^2} = \pm 0{,}012$ mL.

Al calibrar una pipeta se reduce la incertidumbre de ±0,12 mL a ±0,012 mL

Términos importantes

Antilogaritmo	Error aleatorio	Error sistemático	Incertidumbre relativa	Mantisa
Característica	Error determinado	Exactitud	Logaritmo	Precisión
Cifras significativas	Error indeterminado	Incertidumbre absoluta	Logaritmo natural	

Resumen

El número de cifras significativas de un número es el mínimo número de cifras necesario para escribirlo en forma de notación científica. El primer dígito incierto es la última cifra significativa. En las sumas y restas, la última cifra significativa determina el número con menos cifras decimales (cuando todos los exponentes son iguales). En la multiplicación o división, el número de cifras de ordinario lo limita el factor con el menor número de dígitos. El número de cifras de la mantisa del logaritmo de un número debe ser igual al número de cifras significativas de esa cantidad. Los errores aleatorios (indeterminados) afectan a la precisión (reproducibilidad) de un resultado, mientras que los errores sistemáticos (determinados) afectan a la exactitud (proximidad al valor «verdadero»). Una persona experimentada puede descubrir y eliminar el error sistemático, pero siempre quedan algunos errores aleatorios. En el cálculo de la propagación de la incertidumbre en sumas y restas se utilizan incertidumbres absolutas $\left(e_3 = \sqrt{e_1^2 + e_2^2}\right)$, mientras que para las multiplicaciones y divisiones se utilizan incertidumbres relativas $\left(\%e_3 = \sqrt{\%e_1^2 + \%e_2^2}\right)$. Las demás reglas de propagación de errores se encuentran en la tabla 3.1. Durante los cálculos, hay que retener siempre más dígitos que los necesarios, y al final redondear al número apropiado de dígitos.

Ejercicios

3.A. Dar la respuesta de las siguientes operaciones con el número razonable de cifras. Hallar la incertidumbre absoluta y relativa en porcentaje de cada resultado

a) [12,41 (±0,09) ÷ 4,16 (±0,01)] × 7,068 2 (±0,000 4) = ?

b) [3,26 (±0,10) × 8,47 (±0,05)] − 0,18 (±0,06) = ?

c) 6,843 (±0,008) × 10^4 ÷ [2,09 (±0,04) − 1,63 (±0,01)] = ?

d) $\sqrt{3{,}24 \pm 0{,}08} = ?$

e) $(3{,}24 \pm 0{,}08)^4 = ?$

f) $\log(3{,}24 \pm 0{,}08) = ?$

g) $10^{3{,}24 \pm 0{,}08} = ?$

3.B. ***a)*** Si se tiene un frasco con la etiqueta «NaOH 53,4 (± 0,4)% p, NaOH—densidad = 1,52 (±0,01) g/mL», ¿cuántos mL del NaOH al 53,4% p se necesitan para preparar 2,000 L de NaOH 0,169 M?

b) Si la incertidumbre al tomar NaOH es de ±0,1 mL, calcular la incertidumbre absoluta de la molaridad (0,169 M). Suponer que es despreciable la incertidumbre de la masa molecular del NaOH y del volumen final (2,000 L).

3.C. Si se dispone de una disolución de HCl del 37,0 (±0,5)% p, con una densidad de 1,18 (±0,01)g/mL, se requieren 4,18 mL de esa disolución para tomar 0,050 0 mol de HCl. Suponiendo que la incertidumbre que se puede tolerar en 0,050 0 mol es ±2%, ¿cuál es la incertidumbre absoluta en los 4,18 mL tomados? (*Precaución*: En este problema se tiene que trabajar al revés de los anteriores. Normalmente calcularíamos la incertidumbre del HCl en moles a partir de la incertidumbre en volumen:

$$\text{mol HCl} = \frac{\text{mL disolución} \times \dfrac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \times \dfrac{\text{g HCl}}{\text{g disolución}}}{\dfrac{\text{g HCl}}{\text{mol HCl}}}$$

Pero en este caso conocemos la incertidumbre de los moles de HCl (2%), y queremos hallar la incertidumbre de los mL de la disolución que conducen a esa incertidumbre del 2%. La operación tiene pues, la forma $a = b \times c \times d$, que cumple la siguiente relación $\%e_a^2 = \%e_b^2 + \%e_c^2 + \%e_d^2$. Si conocemos $\%e_a$, $\%e_c$ y $\%e_d$, se puede calcular $\%e_b$ restando: $\%e_b^2 = \%e_a^2 - \%e_c^2 - \%e_d^2$.)

Problemas

Cifras significativas

3.1. Indicar cuántas cifras significativas tiene cada uno de los siguientes números

a) 1,903 0

b) 0,039 10

c) 1,40 × 10^4

3.2. Redondear cada uno de los siguientes números según el número de cifras significativas que se indican.

a) 1,236 7 a 4 cifras significativas

b) 1,238 4 a 4 cifras significativas

c) 0,135 2 a tres cifras significativas

d) 2,051 a 2 cifras significativas

e) 2,005 0 a tres cifras significativas

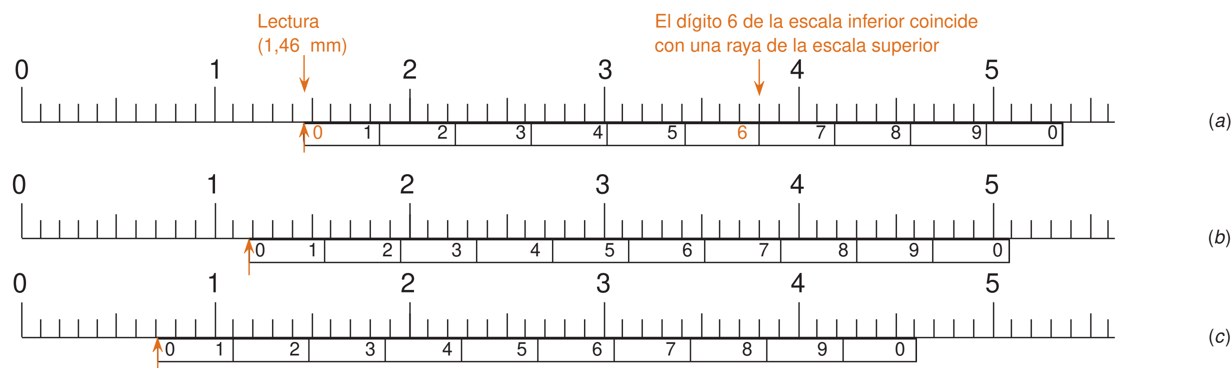


Figura del problema 3.4.

3.3. Redondear los siguientes números a tres cifras significativas:

a) 0,216 74

b) 0,216 5

c) 0,216 500 3

3.4. *Escala de Vernier*. La figura de arriba muestra una escala que aparece en algunos instrumentos, como en el tornillo micrométrico, que se usa para medir con exactitud las dimensiones de un objeto. La escala inferior se desliza a lo largo de la superior, y sirve para interpolar entre divisiones de la escala superior. En la figura ***a***, la lectura en la escala superior (según marca el 0 de la escala inferior) está entre 1,4 y 1,5. Para hallar la lectura exacta, hay que observar qué división de la escala inferior coincide con una división de la escala superior. Puesto que el 6 de la escala inferior coincide con una división de la escala superior, la lectura correcta es 1,46. Escribir las lecturas correctas en las figuras ***b*** y ***c***, indicando cuántas cifras significativas tiene cada lectura.

3.5. Dar el resultado de las siguientes operaciones con el número de dígitos correcto.

a) $1,021 + 2,69 = 3,711$

b) $12,3 - 1,63 = 10,67$

c) $4,34 \times 9,2 = 39,928$

d) $0,060\,2 \div (2,113 \times 10^4) = 2,849\,03 \times 10^{-6}$

e) $\log(4,218 \times 10^{12}) = ?$

f) $\text{antilog}(-3,22) = ?$

g) $10^{2,384} = ?$

3.6. Usando el número correcto de cifras significativas, hallar la masa formal de ***a***) $BaCl_2$ y ***b***) $C_6H_4O_4$. Utilizar la tabla periódica de las guardas delanteras del libro para hallar las incertidumbres de las masas atómicas.

3.7. Dar el resultado de las siguientes operaciones con el número correcto de cifras significativas

a) $1,0 + 2,1 + 3,4 + 5,8 = 12,300\,0$

b) $106,9 - 31,4 = 75,500\,0$

c) $107,868 - (2,113 \times 10^2) + (5,623 \times 10^3) = 5\,519,568$

d) $(26,14/37,62) \times 4,38 = 3,043\,413$

e) $(26,14/(37,62 \times 10^8)) \times (4,38 \times 10^{-2}) = 3,043\,413 \times 10^{-10}$

f) $(26,14/3,38) + 4,2 = 11,933\,7$

g) $\log(3,98 \times 10^4) = 4,599\,9$

h) $10^{-6,31} = 4,897\,79 \times 10^{-7}$

Tipos de error

3.8. ¿Por qué entrecomillamos la palabra *verdadero* cuando decimos que la exactitud es la proximidad del valor medido al valor «verdadero»?

3.9. Explicar la diferencia entre errores sistemáticos y aleatorios.

3.10. Supongamos que en un análisis gravimétrico nos olvidamos de secar los crisoles de filtración antes de recoger el precipitado. Después de filtrar el producto, se seca correctamente el producto y el crisol antes de pesarlos. El error que se comete en la masa del producto que se da como resultado, ¿es sistemático o aleatorio? ¿Es siempre por exceso, o siempre por defecto?

3.11. Decir si los errores son aleatorios o sistemáticos en los caso ***a–d***:

a) Una pipeta aforada vierte siempre 25,031 ± 0,009 mL cuando se vacía desde el enrase.

b) Una bureta de 10 mL vierte siempre 1,98 ± 0,01 mL cuando se vierte desde exactamente la división 0 a la de 2 mL, y 2,03 mL ± 0,02 mL cuando vierte de forma estable de 2 a 4 mL.

c) Una bureta vierte 1,983 9 g de agua cuando se vacía exactamente desde la división 0,00 hasta la de 2,00 mL. Cuando se vacía una segunda vez desde la raya 0,00 hasta la de 2 mL, vierte 1,990 0 g.

d) Se hicieron cuatro inyecciones seguidas de 20,0 μL de una disolución en un cromatógrafo, y las áreas de un determinado pico fueron 4383, 4410, 4401 y 4390 unidades.

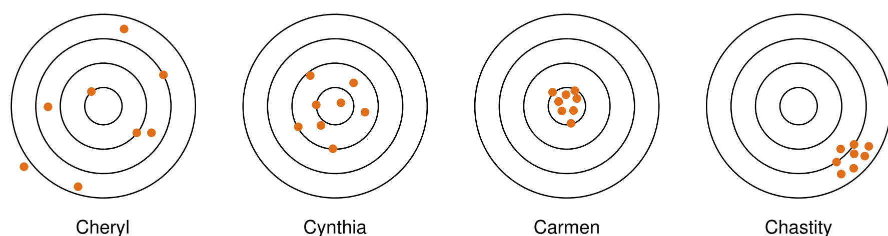


Figura del problema 3.12.

3.12. Cuatro personas tiran al blanco como se indica en la figura. ¿Con qué descripción se corresponde cada diana?

***a*)** Exacto y preciso
***b*)** Exacto pero no preciso
***c*)** Preciso pero no exacto
***d*)** Ni preciso ni exacto.

3.13. Volver a escribir el número 3,123 56 (±0,678 9%) de las siguientes formas: ***a*)** número (± incertidumbre absoluta) y ***b*)** número (± porcentaje de incertidumbre relativa) con el número apropiado de dígitos.

Propagación de la incertidumbre

3.14. Hallar la incertidumbre absoluta y relativa en porcentaje de los siguientes cálculos, expresando los resultados con el número razonable de cifras significativas.

***a*)** $6{,}2\ (\pm 0{,}2) - 4{,}1\ (\pm 0{,}1) = ?$

***b*)** $9{,}43\ (\pm 0{,}05) \times 0{,}016\ (\pm 0{,}001) = ?$

***c*)** $[6{,}2\ (\pm 0{,}2) - 4{,}1\ (\pm 0{,}1)] \div 9{,}43\ (\pm 0{,}05) = ?$

***d*)** $9{,}43\ (\pm 0{,}05) \times \{[6{,}2\ (\pm 0{,}2) \times 10^{-3}] + [4{,}1\ (\pm 0{,}1) \times 10^{-3}]\} = ?$

3.15. Hallar la incertidumbre absoluta y relativa en porcentaje de los siguientes cálculos, expresando los resultados con el número razonable de cifras significativas.

***a*)** $9{,}23\ (\pm 0{,}03) + 4{,}21\ (\pm 0{,}02) - 3{,}26\ (\pm 0{,}06) = ?$

***b*)** $91{,}3\ (\pm 1{,}0) \times 40{,}3\ (\pm 0{,}2)\ /\ 21{,}1\ (\pm 0{,}2) = ?$

***c*)** $[4{,}97\ (\pm 0{,}05) - 1{,}86\ (\pm 0{,}01)]\ /\ 21{,}1\ (\pm 0{,}2) = ?$

***d*)** $2{,}016\,4\ (\pm 0{,}000\,8) + 1{,}233\ (\pm 0{,}002) + 4{,}61\ (\pm 0{,}01) = ?$

***e*)** $2{,}016\,4\ (\pm 0{,}000\,8) \times 10^3 + 1{,}233\ (\pm 0{,}002) \times 10^2 + 4{,}61\ (\pm 0{,}01) \times 10^1 = ?$

***f*)** $[3{,}14\ (\pm 0{,}05)]^{1/3} = ?$

***g*)** $\log[3{,}14\ (\pm 0{,}05)] = ?$

3.16. Verificar los siguientes cálculos:

***a*)** $\sqrt{3{,}141\ 5\ (\pm 0{,}001\ 1)} = 1{,}772\,4_3\ (\pm 0{,}000\,3_1)$

***b*)** $\log[3{,}141\,5\ (\pm 0{,}001\,1)] = 0{,}497\,1_4\ (\pm 0{,}000\,1_5)$

***c*)** $\text{antilog}[3{,}141\,5\ (\pm 0{,}001\,1)] = 1{,}385_2\ (\pm 0{,}003_5) \times 10^3$

***d*)** $\ln[3{,}141\,5\ (\pm 0{,}001\,1)] = 1{,}144\,7_0\ (\pm 0{,}000\,3_5)$

***e*)** $\log\left(\dfrac{\sqrt{0{,}104\ (\pm 0{,}006)}}{0{,}051\ 1\ (\pm 0{,}000\ 9)}\right) = 0{,}80_0\ (\pm 0{,}01_5)$

3.17. Se quiere calibrar una balanza usando pesas estándar de la clase 1 (tabla 2.1), para que mida exactamente un gramo. ¿Qué es más exacto, usar una única pesa de un gramo, o la combinación de 500 mg + 200 mg + 200 mg + 100 mg? Comparar las incertidumbres de la masa en ambos casos.

3.18. Expresar la masa molecular (±incertidumbre) de $C_9H_9O_6N_3$ con el número correcto de cifras significativas. En la tabla periódica de las guardas delanteras del libro figuran las incertidumbres de las masas atómicas.

3.19. ***a*)** Demostrar que la masa formal del NaCl es 58,442 5 (±0,000 9) g/mol.

***b*)** Para preparar una disolución de NaCl se pesan 2,634 (±0,002) g, y se disuelven en un matraz volumétrico de 100,00 (±0,08) mL. Expresar la molaridad de la disolución resultante con su incertidumbre y con el número apropiado de dígitos.

3.20. ¿Cuál es la verdadera masa en el vacío de una muestra de agua, si su masa aparente, medida a 24 ºC en el aire, es 1,034 6 ± 0,000 2 g? Suponer que la densidad del aire es 0,001 2 ± 0,000 1 g/mL, y la densidad de las pesas 8,0 ± 0,5 g/mL. La incertidumbre de la densidad del agua, tal y como aparece en la tabla 2.7, es despreciable en comparación con la incertidumbre de la densidad del aire.

3.21. Se analizan 12 pastillas de suplemento dietético de hierro por el procedimiento gravimétrico de la sección 1-4, siendo la masa final de Fe_2O_3 (MF 159,688) $0{,}277_4 \pm 0{,}001_8$ g. Hallar la masa media de hierro por pastilla. (Las incertidumbres relativas de las masas atómicas son pequeñas comparadas con la incertidumbre relativa de la masa del Fe_2O_3. Despreciar, por tanto, las incertidumbres de las masas atómicas en este problema.)

3.22. Se puede determinar la concentración de una disolución de HCl (procedimiento que se llama *estandarización* de la disolución) por reacción con carbonato sódico puro: $2H^+ + Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + H_2O + CO_2$. Se necesita un volumen de 27,35 ± 0,04 mL de la disolución de HCl para reaccionar completamente con 0,967 4 ± 0,000 9 g de Na_2CO_3 (MF 105,989 ± 0,001). Hallar la molaridad del HCl y su incertidumbre absoluta.

3.23. Se puede calcular el número de Avogadro a partir de las siguientes medidas obtenidas de cualquier elemento:[2] (1) masa atómica del elemento (a partir de la masa atómica y la abundancia de cada isótopo), (2) la densidad del cristal del elemento, (3) el tamaño de la celda unidad (la unidad estructural más pequeña del cristal), y (4) el número de átomos en la celda unidad. Medidas muy exactas del silicio dieron m_{Si} = 28,085 384 (35) g/mol, siendo 35 la desviación estándar de las dos últimas cifras. La densidad es r = 2,329 031 (18) g/cm³, el tamaño de la celda unidad es c_o = 5,431 020 36 (33) × 10^{-8} cm, y hay 8 átomos por celda unidad. Calcular el número de Avogadro partiendo de la ecuación

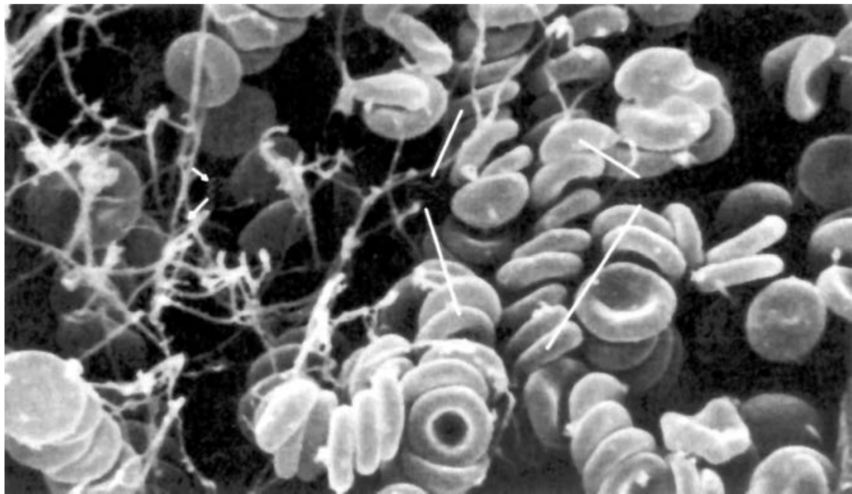
$$N_A = \frac{m_{Si}}{(\rho c_0^3)/8}$$

A partir de las propiedades medidas y sus incertidumbres (desviaciones estándar), calcular el número de Avogadro y su incertidumbre. Para hallar la incertidumbre de c_0^3 usar la función $y = x^a$ de la tabla 3.1.

Estadística

4

¿Tengo hoy alto el número de glóbulos rojos?



Células de glóbulos rojos (eritrocitos, Er) entremezclados con filamentos de fibrina (Fi) en un coágulo de sangre. Los apilamientos de eritrocitos en un coágulo se denominan formación «rouleaux» (Ro). [Tomado de R. H. Kardon, *Tissues and Organs* (San Francisco: W. H. Freeman, 1978), p. 39.]

Todas las medidas tienen asociado un error experimental, de manera que nunca es posible tener un resultado completamente cierto. No obstante, a menudo nos hacemos preguntas como ésta: «¿tengo hoy un nivel de glóbulos rojos en sangre superior al normal?». Si el recuento de hoy es 2 veces el normal, es probable que sea mayor que el normal. Pero, ¿qué hay que decir si el recuento «alto» no está excesivamente por encima del «normal»?

Recuento en días «normales»	Recuento del día de hoy
5,1 5,3 4,8 5,4 5,2 } $\times 10^6$ células/μL	$5{,}6 \times 10^6$ células/μL

El valor 5,6 es mayor que los 5 valores considerados normales, pero la variación aleatoria de los valores normales puede hacernos esperar que el recuento 5,6 se observe en algunos días «normales».

Nunca seremos capaces de contestar a la pregunta con certeza absoluta, pero el estudio de la Estadística nos permite decir que se puede esperar que el valor de hoy se observará en uno de cada 20 días normales. Queda, pues, a la decisión de cada uno qué hacer con esta información.

Las medidas experimentales siempre tienen alguna variabilidad, por lo que no se pueden sacar conclusiones con total certeza. La Estadística nos proporciona herramientas para aceptar conclusiones que tienen una alta probabilidad de ser correctas y de rechazar las conclusiones que no lo son.[1]

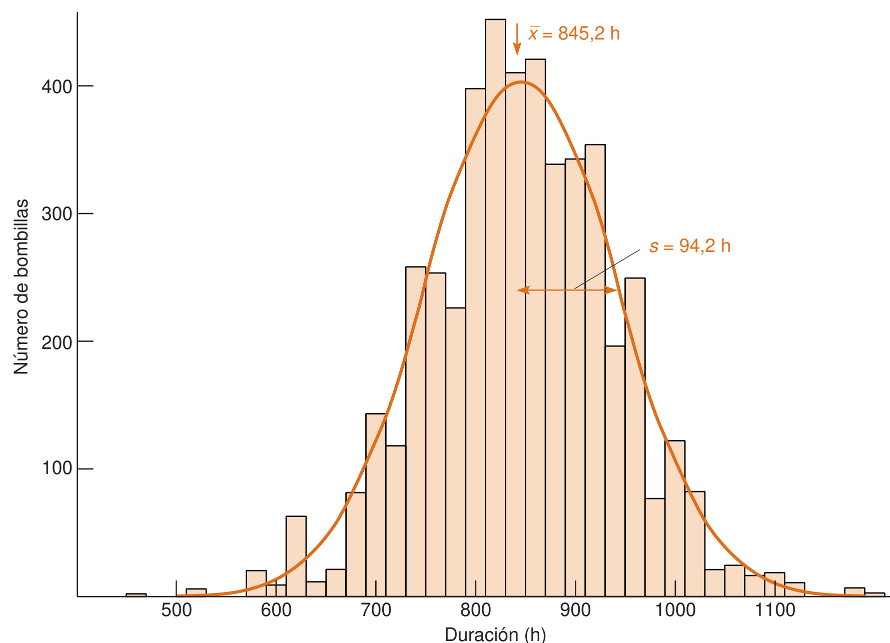


Figura 4.1 Histograma y curva de Gauss que muestra la duración de un conjunto hipotético de bombillas eléctricas. La curva suave tiene la misma media, desviación estándar y área que el gráfico de barras. Sin embargo, cualquier conjunto finito de datos no tendrá exactamente la forma de campana. Cuanto más medidas haga un investigador, tanto más se acercará a la curva suavizada.

4.1 Distribución de Gauss

Decimos que la variación de los datos experimentales está *distribuida normalmente* cuando al replicar medidas aparece una distribución en forma de una campana como la de la figura 4.1. Existe la misma probabilidad de que una medida sea mayor o menor que la media. La probabilidad de observar un valor disminuye a medida que aumenta la distancia de la media.

Si un experimento se repite un gran número de veces, y los errores son puramente aleatorios, los resultados tienden a agruparse simétricamente en torno al valor medio (figura 4.1). Cuantas más veces se repita el experimento, más se acercan los resultados a una curva suave ideal llamada **distribución de Gauss**. En general, en un laboratorio no se pueden hacer tantos experimentos. Es más probable que lo repitamos de tres a cinco veces que 2000 veces. Sin embargo, de una pequeña serie de resultados podemos estimar los parámetros estadísticos que caracterizan a una serie grande. Podemos hacer estimaciones del comportamiento estadístico a partir de un pequeño número de medidas.

Valor medio y desviación estándar

En el caso hipotético de la figura 4.1, un fabricante midió la duración de 4768 bombillas eléctricas. El gráfico de barras o histograma muestra el número de bombillas que tienen una determinada duración medida en intervalos de 20 horas. La curva suave es la distribución de Gauss que mejor se ajusta a los datos. Una serie finita de datos se desviará algo de la curva de Gauss.

La media constituye el centro de la distribución. La desviación estándar mide el ancho de la distribución.

Los tiempos de vida de las bombillas y la correspondiente curva gaussiana se caracterizan por dos parámetros. La **media** aritmética, $\bar{x}$, también llamada **promedio**, es la suma de los valores medidos dividido por n, el número de medidas:

Media: $$\bar{x} = \frac{\sum_i x_i}{n} \qquad (4.1)$$

donde cada x_i es la duración de una bombilla. La sigma mayúscula griega, Σ, significa suma: $\Sigma_i x_i = x_1 + x_2 + x_3 + \ldots + x_n$. En la figura 4.1 el valor medio se indica con una flecha en 845,2.

La **desviación estándar**, s, es una medida del grado de proximidad de los datos en torno al valor de la media. *Cuanto menor es la desviación estándar, más estrechamente se agrupan los datos alrededor de la media* (figura 4.2).

Desviación estándar:
$$s = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \textbf{(4.2)}$$

Un experimento con una desviación estándar pequeña es más *preciso* que otro con una desviación estándar grande. Una precisión mayor no implica necesariamente mayor *exactitud*, que significa proximidad a la «verdad».

Para los datos de la figura 4.1, $s = 94{,}2$ h. Una serie de bombillas que tiene una desviación estándar pequeña en cuanto a la duración, significa que ha sido fabricada más uniformemente que una serie con una desviación estándar grande.

Para una serie *infinita* de datos, la media se designa con la letra minúscula griega mu, μ (la media de la población), y la desviación estándar se escribe con la letra griega minúscula sigma, σ (la desviación estándar de la población). Nunca medimos μ y σ. Pero los valores de $\bar{x}$ y s se acercan a μ y a σ a medida que aumenta el número de medidas.

La cantidad $n - 1$ de la ecuación 4.2 indica los **grados de libertad**. El cuadrado de la desviación estándar se denomina **varianza**. La desviación estándar expresada como porcentaje del valor medio ($= 100s/\bar{x}$) se llama *desviación estándar relativa* o *coeficiente de variación*.

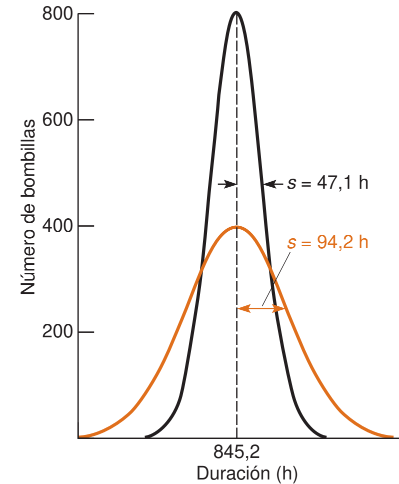


Figura 4.2 Curvas de Gauss de dos conjuntos de bombillas. La desviación estándar de una de ellas es el doble de la otra. El número de bombillas descrito por cada curva es el mismo.

Ejemplo Media y desviación estándar

Hallar la media y la desviación estándar de las siguientes 4 medidas: 821, 783, 834 y 855.

SOLUCIÓN La media es

$$\bar{x} = \frac{821 + 783 + 834 + 855}{4} = 823{,}_2$$

Para evitar la acumulación de errores al redondear, en el cálculo de la media y de la desviación estándar se retiene un dígito más que en los datos originales. La desviación estándar es

$$s = \sqrt{\frac{(821 - 823{,}2)^2 + (783 - 823{,}2)^2 + (834 - 823{,}2)^2 + (855 - 823{,}2)^2}{(4 - 1)}}$$
$$= 30{,}_3$$

Aprender a usar la función de desviación estándar con la calculadora, y comprobar que se obtiene $s = 30{,}269\ 6\ldots$.

La media y la desviación estándar deben tener el *mismo número de cifras decimales*. Para $\bar{x} = 823{,}_2$ se escribirá $s = 30._3$

 Las Hojas de cálculo tienen incorporadas funciones para el cálculo de la media y de la desviación estándar. En la hoja de cálculo adjunta se introducen los datos en las celdas de B1 a B4. En la celda B5 se calcula la media escribiendo «= PROMEDIO (B1:B4)». B1:B4 se refiere a las células B1, B2, B3 y B4. La desviación estándar se calcula en la celda B6 escribiendo «= DESVEST(B1:B4)»

Se pueden ignorar todas las referencias a hojas de cálculo, y a pesar de ello se puede seguir usando este libro sin pérdida de continuidad. Sin embargo, las hojas de cálculo son tan útiles en tantos campos, que se recomienda encarecidamente tomarse un tiempo para aprender su uso. Si las va a utilizar, debe familiarizarse con el material introductorio que hay en los apartados 2.10 y 2.11.

	A	B
1		821
2		783
3		834
4		855
5	Media =	823,250
6	Desv. están. =	30,270

Para facilitar la lectura, a las celdas B5 y B6 se les asignó 3 cifras decimales usando el comando CELDAS en el menú FORMATO. Con ese mismo comando, CELDAS del menú FORMATO, se trazó una raya gruesa debajo de la celda B4.

Cifras significativas de la media y de la desviación estándar

De ordinario expresamos los resultados de la forma: media ± desviación estándar $= \bar{x} \pm s$. El resultado del ejemplo anterior se expresaría correctamente como 823 ± 30. Si se indica la incertidumbre a continuación de la media, los puristas pondrían 8,2 (±0,3) × 10^2 para

No se debe redondear mientras se hacen los cálculos. Hay que mantener en la calculadora todos los dígitos hasta el final del cálculo.

indicar que la media tiene sólo dos cifras significativas. Aunque son correctas tanto la expresión 823 ± 30 como la 8,2 (±0,3) × 10^2 como resultado final, no son adecuadas para seguir haciendo cálculos con los valores de $\bar{x}$ y s como datos intermedios. Se debe retener uno o más dígitos no significativos para evitar que se introduzcan errores de redondeo al seguir trabajando. No hay que extrañarse si en este libro aparece $823,_2 \pm 30,_3$ como solución de un problema.

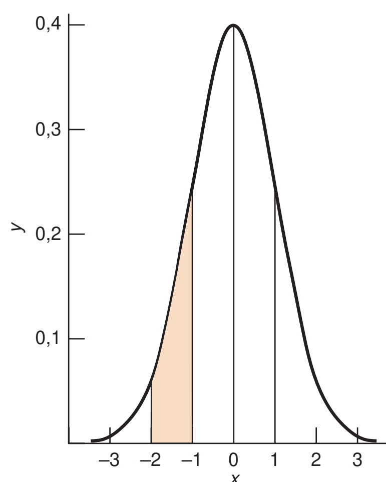


Figura 4.3 Curva de Gauss de $\mu = 0$ y $\sigma = 1$. Una curva de Gauss, cuya área es la unidad, se llama curva normal de error. En este caso, la abscisa, x, es igual a z, definida como $z = (x - \mu)/\sigma$.

Desviación estándar y probabilidad

La ecuación de una curva de Gauss es

Curva de Gauss:
$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2} \quad \textbf{(4.3)}$$

donde e (= 2,718 28…) es la base de los logaritmos naturales. Para una serie finita de datos, μ se aproxima a $\bar{x}$ y σ a s. En la figura 4.3 se representa la ecuación 4.3 para $\sigma = 1$ y $\mu = 0$, para simplificar. El valor máximo de y se encuentra en $x = \mu$, y la curva es simétrica en torno a $x = \mu$.

Es útil expresar las desviaciones respecto de la media como múltiplos de la desviación estándar. Es decir, transformamos x en z utilizando la siguiente expresión:

$$z = \frac{x - \mu}{\sigma} \approx \frac{x - \bar{x}}{s} \quad \textbf{(4.4)}$$

Cuando $z = +1$, x vale una desviación estándar por encima de la media. Cuando $z = -2$, x vale dos desviaciones estándar por debajo de la media.

La probabilidad de medir z en un cierto *intervalo* es igual al *área* de ese intervalo. Por ejemplo, la probabilidad de observar z entre −2 y −1 es 0,136. Esta probabilidad corresponde al área sombreada en la figura 4.3. Las áreas debajo de cada porción de la curva de Gauss aparecen en la tabla 4.1. Dado que la suma de las probabilidades de todas las medidas es la unidad, el área debajo de la curva, desde $z = -\infty$ a $z = +\infty$, debe ser la unidad. El factor $1/(\sigma\sqrt{2\pi})$ de la ecuación 4.3 se llama *factor de normalización,* y garantiza que el área debajo de toda la curva sea la unidad. Una curva de Gauss de área total igual a la unidad se denomina *curva normal de error.*

Tabla 4.1 Ordenada y área de la curva normal de error (de Gauss)

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-z^2/2}$$

$\lvert z\rvert$[a]	y	Área[b]	$\lvert z\rvert$	y	Área	$\lvert z\rvert$	y	Área
0,0	0,398 9	0,000 0	1,4	0,149 7	0,419 2	2,8	0,007 9	0,497 4
0,1	0,397 0	0,039 8	1,5	0,129 5	0,433 2	2,9	0,006 0	0,498 1
0,2	0,391 0	0,079 3	1,6	0,110 9	0,445 2	3,0	0,004 4	0,498 650
0,3	0,381 4	0,117 9	1,7	0,094 1	0,455 4	3,1	0,003 3	0,499 032
0,4	0,368 3	0,155 4	1,8	0,079 0	0,464 1	3,2	0,002 4	0,499 313
0,5	0,352 1	0,191 5	1,9	0,065 6	0,471 3	3,3	0,001 7	0,499 517
0,6	0,333 2	0,225 8	2,0	0,054 0	0,477 3	3,4	0,001 2	0,499 663
0,7	0,312 3	0,258 0	2,1	0,044 0	0,482 1	3,5	0,000 9	0,499 767
0,8	0,289 7	0,288 1	2,2	0,035 5	0,486 1	3,6	0,000 6	0,499 841
0,9	0,266 1	0,315 9	2,3	0,028 3	0,489 3	3,7	0,000 4	0,499 904
1,0	0,242 0	0,341 3	2,4	0,022 4	0,491 8	3,8	0,000 3	0,499 928
1,1	0,217 9	0,364 3	2,5	0,017 5	0,493 8	3,9	0,000 2	0,499 952
1,2	0,194 2	0,384 9	2,6	0,013 6	0,495 3	4,0	0,000 1	0,499 968
1,3	0,171 4	0,403 2	2,7	0,010 4	0,496 5			

a. $z = (x - \mu)/\sigma$.

b. La columna «Área» se refiere al área entre $z = 0$ y $z =$ el valor de la tabla. Así pues, el área desde $z = 0$ a $z = 1,4$ vale 0,419 2. El área de $z = -0,7$ a $z = 0$ es la misma que desde $z = 0$ a $z = 0,7$. El área desde $z = -0,5$ a $z = +0,3$ vale (0,191 5 + 0,117 9) = 0,309 4. El área total entre -$z = -\infty$ y $z = +\infty$ vale 1.

Ejemplo Área debajo de la curva de Gauss

Supongamos que el fabricante de las bombillas de la figura 4.1 se ofrece a cambiar sin de cargo cualquier bombilla que se funda en menos de 600 horas. ¿Qué fracción de bombillas debería tener disponibles para las sustituciones?

SOLUCIÓN Es preciso expresar el intervalo deseado en múltiplos de la desviación estándar, y luego hallar el área del intervalo en la tabla 4.1. Puesto que $\bar{x} = 845{,}2$, y s es igual a 94,2, $z = (600 - 845{,}2)/94{,}2 = -2{,}60$. El área debajo de la curva entre el valor medio y $z = -2{,}60$ vale 0,495 3, como se puede ver en la tabla 4.1. El área total desde menos infinito al valor medio es 0,500 0, y el área desde menos infinito hasta −2,60 debe ser 0,004 7. El área a la izquierda de 600 horas en la figura 4.1 es sólo 0,47% del área total debajo de la curva. Se espera, pues, que sólo el 0,47% de las bombillas fallen antes de las 600 horas. Si el fabricante vende un millón de bombillas al año, debería fabricar 4700 bombillas de más para afrontar las reposiciones.

Ejemplo Uso de una hoja de cálculo para hallar el área debajo de la curva de Gauss

¿Qué fracción de bombillas es de esperar que tengan una duración entre 900 y 1000 horas?

SOLUCIÓN *Hemos de hallar la fracción del área de la curva de Gauss entre $x = 900$ y $x = 1000$ h.* La función DISTR.NORM de Excel da el área de la curva desde $-\infty$ hasta un punto especificado de x. La estrategia a seguir es la siguiente: hallaremos el área desde $-\infty$ hasta 900 h, que es el área sombreada a la izquierda en la figura 4.4. Después hallaremos el área desde $-\infty$ hasta 1000 h, que es el área sombreada a la izquierda de 1000 h en la figura 4.4. La diferencia entre las dos áreas es el área desde 900 hasta 1000 h:

$$\text{Área desde 900 hasta 1000} = (\text{área desde } -\infty \text{ hasta } 1\,000) - (\text{área desde } -\infty \text{ hasta } 900) \qquad (4.5)$$

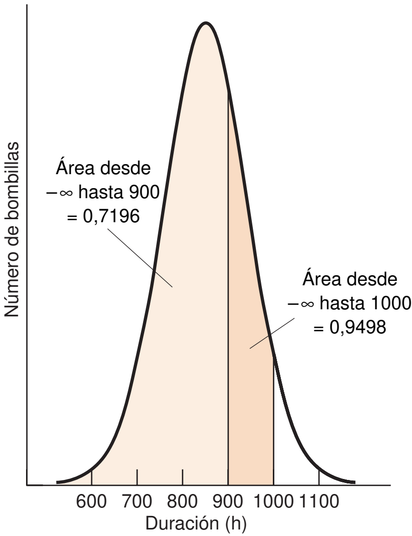


Figura 4.4 Uso de la curva de Gauss para encontrar la fracción de bombillas con una duración entre 900 y 1000 h. Se halla el área entre $-\infty$ y 1000 h, y se le resta el área entre $-\infty$ y 900.

En una hoja de cálculo, la media se introduce en la celda A2 y la desviación estándar, en la celda B2. Para hallar el área debajo de la curva de Gauss desde $-\infty$ hasta 900 h en la celda C4 se selecciona esta celda, se va al menú INSERTAR, y se elige FUNCION. En la ventana que aparece se selecciona las funciones estadísticas, en cuya lista se encuentra DISTR.NORM. Se hace doble clic en DISTR.NORM, y aparece una ventana donde se nos pregunta qué valores se se usarán para DISTR.NORM. (Si se hace clic en AYUDA se encontrará una breve explicación de cómo se usa DISTR.NORM).

	A	B	C
1	Media =	Desviación estándar =	
2	845,2	94,2	
3			
4	Área desde −∞ hasta 900 =		0,719629
5	Área desde −∞ hasta 1000 =		0,949841
6			
7	Área desde 900 hasta 1000		
8		= C5-C4 =	0,230211
9			
10	Fórmulas:		
11	C4 = DISTR.NORM(900,A2,B2,VERDADERO)		
12	C5 = DISTR.NORM(1000,A2,B2,VERDADERO)		
13	C8 = C5-C4		

Los valores dados a la función DISTR.NORM (*x,* media, desviación estándar, acumulativa) se llaman *argumentos* de la función. El primer argumento es x, que es 900. El segundo argumento es la media, que vale 845,2. Se puede poner la media 845,2, o se puede hacer clic en «A2», que es la celda que contiene 845,2. El tercer argumento es la desviación estándar, por tanto se pone el valor 94,2, o se hace clic en la celda B2. El último argumento se llama «acumulativa». Cuando se le dice VERDADERO, DISTR.NORM da el área debajo de la curva de Gauss. Cuando a la acumulativa se le dice FALSO, DISTR.NORM da la ordenada (el valor de y) de la curva de Gauss. Como se busca el área, se pone VERDADERO. La fórmula «=DISTR.NORM (900,A2,B2,VERDADERO)» da el valor 0,719 629 en la celda C4. Este valor es el área debajo de la curva de Gauss desde $-\infty$ hasta 900 h. Para hallar el área desde hasta 1000 h se escribe «DISTR.NORM (1000,A2,B2,VERDADERO»en la celda C5. El valor que resulta es 0,949 841. Según la ecuación 4.5, la diferencia de las dos áreas (C5 − C4) se obtiene 0,230, que es el área desde 900 a 1000. Es decir el 23% del área total está entre 900 y 1000 h. Se puede esperar que el 23,0% de las bombilla tendrán una duración entre 900 y 1000 h.

Recorrido	Porcentaje de medidas
$\mu \pm 1\sigma$	68,3
$\mu \pm 2\sigma$	95,5
$\mu \pm 3\sigma$	99,7

La desviación estándar es una medida de la anchura de la curva de Gauss. Cuanto mayor es el valor de σ, más ancha es la curva. En toda curva de Gauss, el 68,3% del área está comprendida en el intervalo desde $\mu - 1\sigma$ hasta $\mu + 1\sigma$. Es decir, es de esperar que más de dos tercios de las medidas no disten de la media en más de una desviación estándar. Además, el 95,5% del área está entre $\mu \pm 2\sigma$, y el 99,7% del área está entre $\mu \pm 3\sigma$. Supongamos que se usan dos técnicas diferentes para determinar el contenido en azufre de una muestra de carbón, y que los métodos A y B tienen una desviación estándar de 0,4%, y 1,1%, respectivamente. Se puede esperar, pues, que aproximadamente dos tercios de las medidas del método A estén dentro del 0,4% de la media. Para el método B, dos tercios estarán dentro de un 1,1% de la media.

Para disminuir la incertidumbre en $1/\sqrt{10}$ se requieren 10 medidas. Los instrumentos modernos que disponen de una adquisición rápida de datos permiten promediar muchos experimentos en poco tiempo, aumentando así la exactitud de un resultado.

Cuantas más veces se mide una cantidad, más confianza se tiene que el valor de la media de las medidas hechas esté próximo a la verdadera media de la población μ. De hecho, la incertidumbre disminuye en proporción a $1/\sqrt{n}$, donde n es el número de medidas. Se puede disminuir la incertidumbre de una media en una factor de 2 ($= \sqrt{4}$) haciendo un número de medidas cuatro veces mayor, y en un factor de 3,16 ($= \sqrt{10}$) haciendo un número de medidas diez veces mayor.

4.2 Intervalos de confianza

«Student» era el seudónimo utilizado por W. S. Gosset, un empleado de la fábrica de cerveza Guiness de Irlanda. Esta empresa no autorizaba las publicaciones por razones de derechos de propiedad. Pero dada la importancia del trabajo de Gosset, le fue permitido publicarlo (*Biometrika* **1908**, 6, 1), bajo un nombre supuesto.

La ***t* de Student** se usa muy frecuentemente para expresar intervalos de confianza, y para comparar los resultados de diferentes experimentos. Esta herramienta se podría utilizar para calcular la probabilidad de que el recuento de glóbulos rojos se encuentre dentro del intervalo «normal».

Cálculo de intervalos de confianza

Si se dispone de un número limitado de medidas, no podemos hallar la verdadera media de la población, μ, o la verdadera desviación estándar, σ. Lo que podemos determinar es $\bar{x}$ y s, la media muestral y la desviación estándar muestral. El **intervalo de confianza** es una expresión que dice que la verdadera media, μ, está probablemente a una cierta distancia de la media medida, $\bar{x}$. El intervalo de confianza de μ viene dado por

Intervalo de confianza: $$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} \qquad \textbf{(4.6)}$$

donde s es la desviación estándar medida, n el número de observaciones y t es la t de Student, tomada de la tabla 4.2.

Ejemplo Cálculo de intervalos de confianza

La determinación del contenido de hidratos de carbono en una glicoproteína (una proteína unida a azúcares) da los siguientes resultados replicados: 12,6, 11,9, 13,0, 12,7 y 12,5 g de hidratos de carbono por 100 g de proteína. Hallar los intervalos de confianza del 50% y del 90% del contenido en hidratos de carbono.

SOLUCIÓN Primero se calcula $\bar{x}$ ($=12{,}5_4$) y s ($= 0{,}4_0$) de las 5 medidas. En la tabla 4.2 encontramos el valor de t para intervalos de confianza del 50% en el cruce de 50 y *cuatro* grados de libertad (grados de libertad $= n - 1$). El valor de t es, por tanto, 0,741, y el intervalo de confianza del 50% es

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} = 12{,}5_4 \pm \frac{(0{,}741)(0{,}4_0)}{\sqrt{5}} = 12{,}5_4 \pm 0{,}1_3$$

El intervalo de confianza del 90% se calcula usando el valor $t = 2{,}132$, que también se puede ver en la tabla 4.2

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} = 12{,}5_4 \pm \frac{(2{,}132)(0{,}4_0)}{\sqrt{5}} = 12{,}5_4 \pm 0{,}3_8$$

Estos cálculos significan que hay un 50% de probabilidad de que la verdadera media, μ esté en el intervalo $12{,}5_4 \pm 0{,}1_3$ (de $12{,}4_1$ a $12{,}6_7$). Hay un 90% de probabilidad de que μ esté en el intervalo $12{,}5_4 \pm 0{,}3_8$ (de $12{,}1_6$ a $12{,}9_2$).

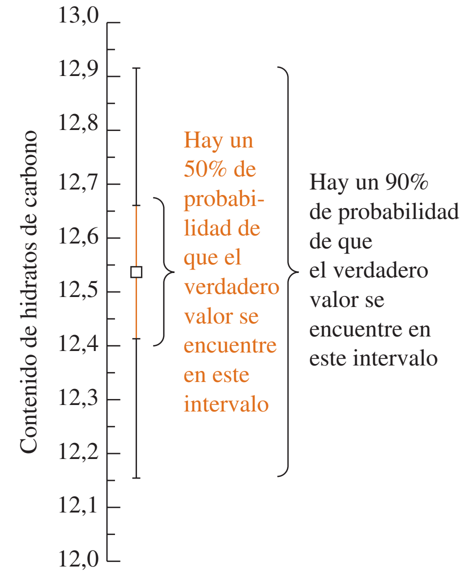


Tabla 4.2 **Valores de la *t* de Student**

Grados de libertad	Nivel de confianza (%) 50	90	95	98	99	99,5	99,9
1	1,000	6,314	12,706	31,821	63,657	127,32	636,619
2	0,816	2,920	4,303	6,965	9,925	14,089	31,598
3	0,765	2,353	3,182	4,541	5,841	7,453	12,924
4	0,741	2,132	2,776	3,747	4,604	5,598	8,610
5	0,727	2,015	2,571	3,365	4,032	4,773	6,869
6	0,718	1,943	2,447	3,143	3,707	4,317	5,959
7	0,711	1,895	2,365	2,998	3,500	4,029	5,408
8	0,706	1,860	2,306	2,896	3,355	3,832	5,041
9	0,703	1,833	2,262	2,821	3,250	3,690	4,781
10	0,700	1,812	2,228	2,764	3,169	3,581	4,587
15	0,691	1,753	2,131	2,602	2,947	3,252	4,073
20	0,687	1,725	2,086	2,528	2,845	3,153	3,850
25	0,684	1,708	2,060	2,485	2,787	3,078	3,725
30	0,683	1,697	2,042	2,457	2,750	3,030	3,646
40	0,681	1,684	2,021	2,423	2,704	2,971	3,551
60	0,679	1,671	2,000	2,390	2,660	2,915	3,460
120	0,677	1,658	1,980	2,358	2,617	2,860	3,373
∞	0,674	1,645	1,960	2,326	2,576	2,807	3,291

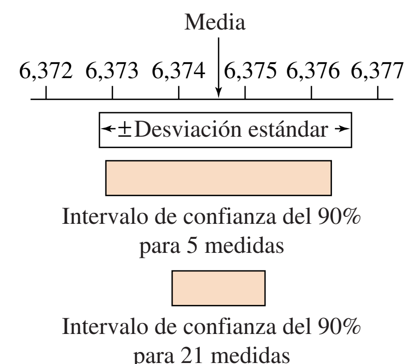
NOTA: Al calcular los intervalos de confianza, la σ se debe sustituir por s en la ecuación 4.6, si se tiene una gran experiencia con un método particular, y se ha determinado por tanto la «verdadera» desviación estándar de la población. Si se usa σ en lugar de s, el valor de t que hay que usar en la ecuación 4.6 es el que figura en la última fila de la tabla 4.2

Intervalos de confianza como estimaciones de la incertidumbre experimental

En el capítulo 3 se dieron reglas para la propagación de incertidumbres en cálculos. Por ejemplo, si dividimos una masa por un volumen para hallar la densidad, la incertidumbre de la densidad se deduce de las incertidumbres de la masa y el volumen. Las estimaciones más usuales de incertidumbre son la desviación estándar y los intervalos de confianza.

Supongamos que se mide el volumen de un recipiente 5 veces, y se obtienen los valores 6,375, 6,372, 6,374, 6,377 y 6,375 mL. La media es $\bar{x} = 6{,}374_6$ mL, y la desviación estándar es $s = 0{,}001_8$ mL. Se puede escoger un intervalo de confianza (p. ej. 90%) para estimar la incertidumbre. Usando la ecuación 4.6 para 4 grados de libertad, se ve que el intervalo de confianza del 90% es $\pm ts/\sqrt{n} = \pm(2{,}132)(0{,}001_8)/\sqrt{5} = \pm 0{,}001_7$. Siguiendo este criterio, la incertidumbre del volumen es $\pm\, 0{,}001_7$ mL.

Se puede reducir la incertidumbre haciendo más medidas. Si se hicieran 21 medidas, y se obtuviera la misma media y desviación estándar, el intervalo de confianza se reduciría de $\pm 0{,}001_7$ a $\pm ts/\sqrt{n} = \pm\,(1{,}725)\,(0{,}001_8)/\sqrt{21} = \pm\, 0{,}0007$ mL.



Intervalo de confianza del 90% para 5 medidas

Intervalo de confianza del 90% para 21 medidas

La desviación estándar se usa frecuentemente como una estimación de la incertidumbre. Así, para 5 medidas se podría dar como volumen $6{,}374_6 \pm 0{,}001_8$. Es una buena práctica indicar el número total de medidas, de manera que se puedan calcular los intervalos de confianza que interese. El significado de $6{,}374_6 \pm 0{,}001_8$ deducido de 25 medidas es diferente del significado de $6{,}374_6 \pm 0{,}001_8$ deducido de 5 medidas.

El significado de un intervalo de confianza

La figura 4.5 ilustra el significado de los intervalos de confianza. Un ordenador eligió números al azar de una población gaussiana con una media de población (μ) de 10 000, y una desviación estándar de población (σ) de 1000, según la ecuación 4.3. En un primer experimento, se escogieron 4 números y se calculó la media y la desviación estándar, usando la ecuaciones 4.1 y 4.2. Se calculó el intervalo de confianza del 50%, usando la ecuación 4.6 para una $t = 0{,}765$, tomado de la tabla 4.2 (confianza del 50%, tres grados de libertad). Este primer experimento se representa como el primer punto (cuadradito) de la izquierda de la figura 4.5a. Este cuadradito corresponde a un valor medio 9526, y tiene una barra de error que va desde el límite inferior al límite superior del intervalo de confianza del 50% (±290). El experimento se repitió 100 veces (el ordenador sacó un total de 400 números) para producir todos los puntos de la figura 4.5a. Cada grupo de 4 números tiene una media y un intervalo de confianza diferentes.

El intervalo de confianza del 50% se define de tal manera que si se repite este experimento un número infinito de veces, el 50% de las barras de error de la figura 4.5a incluirían la media de la población, 10 000. De hecho, se realizó el experimento 100 veces, y 45 barras de error representadas en la figura 4.5a atraviesan la línea horizontal de 10 000.

La figura 4.5b muestra la misma experiencia con el mismo conjunto de números aleatorios, pero esta vez se calculó el intervalo de confianza del 90%. Para un número infinito de experimentos era de esperar que el 90% de los intervalos de confianza incluyera la media poblacional de 10 000. De hecho, el 89% de las 100 barras de error experimentalmente calculadas, y que aparecen el la figura 4.5b, atraviesa la línea horizontal de 10 000.

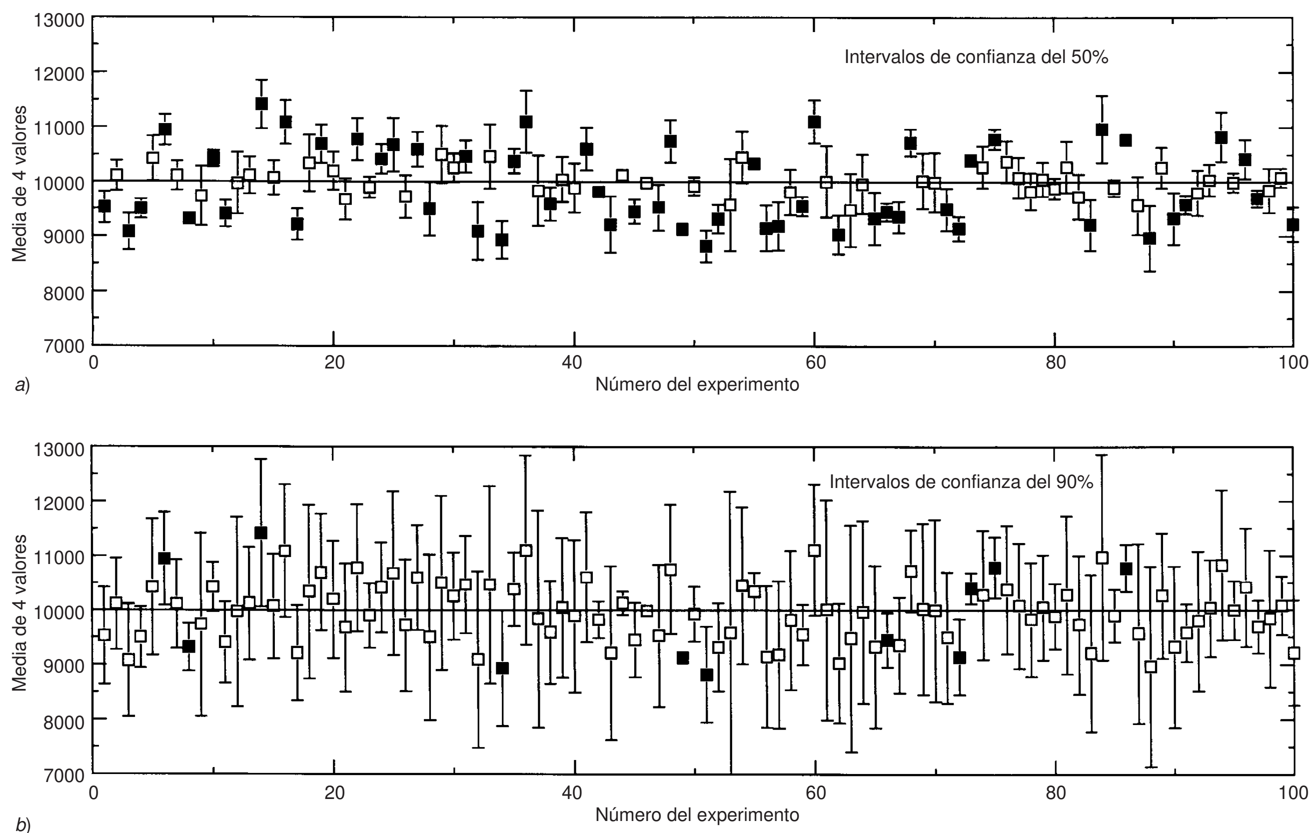


Figura 4.5 Intervalos de confianza del 50% y del 90% para un mismo conjunto de datos aleatorios. Los cuadrados negros indican los puntos cuyo intervalo de confianza no incluye la verdadera media proporcional de 10 000.

4.3 Comparación de medias utilizando la *t* de Student

El **test *t*** se utiliza para comparar dos conjuntos de medidas y decidir si son o no diferentes. Los estadísticos dicen que se trata de comprobar la *hipótesis nula*, que afirma que los valores medios de dos series de medidas *no* son diferentes. Dado que los errores aleatorios son inevitables, no se puede esperar nunca que dos valores sean idénticos, aun cuando midan la misma magnitud física. La Estadística predice una probabilidad de que la diferencia entre las dos medias pueda deberse a errores puramente aleatorios. Se suele rechazar la hipótesis nula si hay menos de un 5% de probabilidad de que la diferencia se deba a errores aleatorios. Supuesto este criterio, se tiene una probabilidad del 95% de que la conclusión sea correcta. Una de cada veinte veces que se concluya que las medias no son diferentes, la conclusión será errónea.

Los límites de confianza y el test *t* (y más tarde, en este capítulo, el test *Q*) presuponen que los datos siguen una distribución gaussiana. Si no fuera así, hay que usar fórmulas diferentes.

Existen 3 casos que se tratan de una manera algo diferente:

Caso 1. Se mide una cantidad varias veces y se obtiene un valor medio y una desviación estándar. Se necesita comparar el resultado con un resultado conocido y aceptado. La media no concuerda exactamente con el resultado aceptado. ¿Coincide o no el resultado medido con el resultado conocido «dentro del error experimental»?

Caso 2. Se mide una cantidad varias veces con dos métodos diferentes, que dan dos resultados distintos, cada uno con su desviación estándar. ¿Concuerdan entre sí los dos resultados «dentro del error experimental»?

Caso 3. Se mide una vez la muestra 1 con el método A y otra vez con el método B, y no dan el mismo resultado. Asimismo, otra muestra, designada como 2, se mide una vez por el método A y otra vez por el método B, y de nuevo los resultados no concuerdan. El procedimiento se repite con *n* muestras diferentes. ¿Concuerdan los dos métodos «dentro del error experimental» o son sistemáticamente diferentes?

Caso 1. Comparación de un resultado medido con un valor «conocido»

Se compró una muestra de carbón de material estándar de referencia (recuadro 2-1), certificado por el NIST, que contenía 3,19% p de azufre. Se quería ensayar un nuevo método analítico para ver si reproducía el valor conocido. Los valores medidos fueron 3,29, 3,22, 3,30, 3,23% p de azufre, quedan una media $\bar{x} = 3{,}26_0$ y una desviación estándar $s = 0{,}04_1$. ¿Concuerda este resultado con el valor conocido? Para hallarlo, calculamos $t_{\text{calculada}}$ con la ecuación 4.7, y la comparamos con la t_{tabulada} de la tabla 4.2. *Si $t_{calculada}$ es mayor que $t_{tabulada}$ a un nivel de confianza del 95% se considera que los dos resultados son diferentes.*

Si $t_{\text{calculada}} > t_{\text{tabulada}}$ (95%), la diferencia es significativa.

$$t_{\text{calculada}} = \frac{|\bar{x} - \text{valor conocido}|}{s}\sqrt{n} \qquad \textbf{(4.7)}$$

La ecuación 4.7 se escribe con valores absolutos de modo que la $t_{\text{calculada}}$ siempre es positiva.

Aplicando la ecuación 4.7 al análisis del carbón:

$$t_{\text{calculada}} = \frac{|3{,}26_0 - 3{,}19|}{0{,}04_1}\sqrt{4} = 3{,}_{41}$$

Hay que retener dígitos de más en este cálculo, o de lo contrario no se tendrán suficientes dígitos para comparar $t_{\text{calculada}}$ y t_{tabulada}

En la tabla 4.2 se puede ver que la columna del nivel de confianza 95% corta a $n - 1 = 3$ grados de libertad en $t_{\text{tabulado}} = 3{,}182$. Dado que $t_{\text{calculado}}$ (3,41) es mayor que t_{tabulado} (3,182), se puede concluir que el resultado obtenido es diferente del valor conocido. La probabilidad de que sean «iguales» es inferior al 5%.

Los tests estadísticos no eximen de tener que tomar personalmente la última decisión de aceptar o rechazar una conclusión. Los tests sólo son una guía en términos de probabilidad. Se puede concluir que el valor medio de los resultados del análisis del carbón es diferente del valor conocido. Sin embargo, con solo cuatro medidas, sería prudente repetir el análisis varias veces más para afirmar esta conclusión con más seguridad.

Los tests estadísticos sólo nos dan probabilidades. No nos liberan de la responsabilidad de interpretar los resultados.

Caso 2. Comparación de medidas replicadas

Se puede usar un test t para decidir si dos conjuntos de medidas replicadas dan resultados «iguales» o «diferentes», a un nivel de confianza dado. Se puede tomar un ejemplo del trabajo de Lord Rayleigh (John W. Strutt), a quien se le recuerda por sus importantes investigaciones sobre la dispersión de la luz, la radiación del cuerpo negro y las ondas elásticas en los sólidos. Recibió el premio Nobel en 1904 por el descubrimiento del gas inerte argón. Este descubrimiento tuvo lugar a raíz del descubrimiento que hizo de una pequeña discrepancia de dos conjuntos de medidas de la densidad del nitrógeno.

En tiempos de Rayleigh se sabía que el aire seco está compuesto de aproximadamente una quinta parte de oxígeno y cuatro quintas partes de nitrógeno. Rayleigh eliminó todo el oxígeno de una muestra de aire introduciendo en ella cobre al rojo vivo (con la consiguiente formación de CuO sólido). A continuación midió la densidad del gas resultante, recogiéndolo en un volumen conocido, a temperatura y presión constante. Preparó también el mismo volumen de N_2 puro, por descomposición química del óxido nitroso, N_2O, óxido nítrico NO o nitrito amónico ($NH_4^+NO_2^-$). La tabla 4.3 y la figura 4.6 muestran la masa del gas recogido en cada experiencia. La masa media recogida del aire (2,310 11 g) resultó ser 0,46% mayor que la masa media del mismo volumen de gas procedente de productos químicos (2,299 47 g).

Tabla 4.3 Masas de gas aisladas por Lord Rayleigh

A partir del aire (g)	Por descomposición química (g)
2,310 17	2,301 43
2,309 86	2,298 90
2,310 10	2,298 16
2,310 01	2,301 82
2,310 24	2,298 69
2,310 10	2,299 40
2,310 28	2,298 49
—	2,298 89
Media	
2,310 11	2,299 47
Desviación estándar	
$0{,}000\,14_3$	0,001 38

FUENTE: R. D. LARSEN, *J. Chem. Ed.*, **1990**, *67*, 925; ver también C. J. GIUNTA, *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 1322.

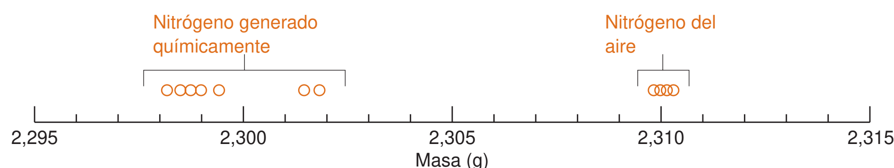


Figura 4.6 Medidas de Lord Rayleigh de la masa de volúmenes iguales de gas (a temperatura y presión constantes) obtenidos por eliminación del oxígeno del aire y por descomposición de compuestos de nitrógeno. Rayleigh cayó en la cuenta de que la diferencia entre los dos conjuntos de medidas superaba su error experimental, y dedujo de ello que en el gas aislado del aire existía un componente más pesado, que resultó ser el argón.

Si las medidas de Rayleigh no se hubieran hecho con esmero, esta diferencia se podría atribuir a un error experimental. Sin embargo, Rayleigh entendió que la discrepancia estaba fuera del margen de error, y postuló que el gas recogido del aire era una mezcla de N_2 y una pequeña cantidad de un gas más pesado, que más tarde resultó ser el argón.

Veamos cómo se puede usar el test t para decidir si el gas aislado del aire es «significativamente» más pesado que el N_2 aislado por vía química. En este caso, se tienen dos conjuntos de medidas, cada una con su propia incertidumbre, y no un valor «conocido». Suponemos que la desviación estándar de la población (σ) de cada método es prácticamente el mismo.

Para dos conjuntos de medidas, que tienen n_1 y n_2 medidas (con medias $\bar{x}_1$ y $\bar{x}_2$), el valor de t se calcula con la fórmula

$$t_{\text{calculada}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_{\text{combinada}}}\sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \tag{4.8}$$

donde

$$s_{\text{combinada}} = \sqrt{\frac{\sum_{\text{serie 1}}(x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum_{\text{serie 2}}(x_j - \bar{x}_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}} = \sqrt{\frac{s_1^2(n_1 - 1) + s_2^2(n_2 - 1)}{n_1 + n_2 - 2}} \tag{4.9}$$

Si $t_{\text{calculada}} > t_{\text{tabulada}}$ (95%) la diferencia es significativa.

La desviación estándar *combinada*, $s_{\text{combinada}}$, utiliza los dos conjuntos de datos. La $t_{\text{calculada}}$ de la ecuación 4.8 se compara con la t de la tabla 4.2 para $n_1 + n_2 - 2$ grados de libertad. *Si la $t_{calculada}$ es mayor que la $t_{tabulada}$ a un nivel de confianza del 95%, los dos resultados se consideran diferentes.*

Ejemplo ¿Es el gas obtenido por Lord Rayleigh a partir del aire más denso que el N_2 obtenido químicamente?

La masa media del gas obtenido del aire de la tabla 4.3 es $\bar{x}_1 = 2{,}310\,11$ g, con una desviación estándar $s_1 = 0{,}000\,14_3$ para $n_1 = 7$ medidas. La masa del gas obtenido por vía química es $\bar{x}_2 = 2{,}299\,47$ g, con $s_2 = 0{,}001\,38$ ($n_2 = 8$ medidas).

SOLUCIÓN Para responder a esta cuestión, se calcula $s_{\text{combinada}}$ con la ecuación 4.9

$$s_{\text{combinada}} = \sqrt{\frac{0{,}000\,14_3^2\,(7-1) + 0{,}001\,38^2\,(8-1)}{7+8-2}} = 0{,}001\,02$$

y $t_{\text{calculada}}$ con la ecuación 4.8:

$$t_{\text{calculada}} = \frac{|2{,}310\,11 - 2{,}299\,47|}{0{,}001\,02}\sqrt{\frac{7\cdot 8}{7+8}} = 20{,}2$$

Para $7 + 8 - 2 = 13$ grados de libertad, el t_{tabulada} de la tabla 4.2 está entre 2,228 y 2,131 para un nivel de confianza del 95%. Puesto que $t_{\text{calculada}}$ es mayor que la t_{tabulada}, la diferencia es significativa. De hecho, la t_{tabulada} para una confianza del 99,9% es aproximadamente 4,3. La diferencia es, pues, significativa más allá de un nivel de confianza del 99,9%. La figura 4.6 no nos engaña: el gas obtenido a partir del aire indudablemente es más denso que el N_2 obtenido por vía química. Esta observación llevó a Rayleigh a descubrir un componente pesado del aire.

Las ecuaciones 4.8 y 4.9 suponen que la desviación estándar de la población es la misma para los dos conjuntos de medidas. Si esta suposición no es cierta, se deben usar las ecuaciones siguientes:

En el apartado 4.4 se explica cómo usar el test F para comprobar si dos desviaciones estándar son «iguales» o «diferentes»

$$t_{\text{calculada}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{s_1^2/n_1 + s_2^2/n_2}} \qquad \textbf{(4.8a)}$$

$$\text{Grados de libertad} = \left\{\frac{(s_1^2/n_1 + s_2^2/n_2)^2}{\left(\frac{(s_1^2/n_1)^2}{n_1+1} + \frac{(s_2^2/n_2)^2}{n_2+1}\right)}\right\} - 2 \qquad \textbf{(4.9a)}$$

Viendo los datos de Rayleigh en la figura 4.6, se puede sospechar que la desviación estándar de la población de datos a partir del aire es menor que la de datos a partir del proceso químico. Usando las ecuaciones 4.8a y 4.9a se ve que la $t_{\text{calculada}}$ es igual a 21,7 y 7,22 (aproximadamente 7 grados de libertad). Este valor de $t_{\text{calculada}}$ todavía supera en mucho a los valores de la tabla 4.2 para 7 grados de libertad y una confianza del 95% o del 99,9%.

Caso 3. Comparación de pares de medidas

En este caso se trata de dos métodos distintos con los que se hace una sola medida usando muestras diferentes. No se duplica ninguna medida. Consideremos el contenido en colesterol de 6 muestras de plasma sanguíneo humano medido por dos técnicas distintas (tabla 4.4). Cada muestra tiene un contenido diferente de colesterol. El método B da un resultado

Tabla 4.4 Comparación de dos métodos para medir colesterol

	Contenido de colesterol (g/L)		
Muestra de plasma	**Método A**	**Método B**	**Diferencia (d_i)**
1	1,46	1,42	0,04
2	2,22	2,38	−0,16
3	2,84	2,67	0,17
4	1,97	1,80	0,17
5	1,13	1,09	0,04
6	2,35	2,25	0,10
			$\bar{d} = +0{,}06_0$

Recuadro 4.1 Química analítica y legislación

Toda persona que utilice resultados analíticos debe ser consciente de este aviso, publicado en un informe titulado «Principios de análisis ambiental»:[2]

> Los químicos analíticos deben insistir, siempre que den resultados, que *la característica más importante de cualquier resultado obtenido a partir de una o más medidas analíticas es la indicación adecuada de su intervalo de incertidumbre.* Los letrados normalmente intentan evitar incertidumbres, y tratan de obtener afirmaciones inequívocas. Por consiguiente, se debe definir claramente el intervalo de incertidumbre en los casos relacionados con pleitos o reglamentaciones. De lo contrario, un valor como 1,001, por ejemplo, si no se especifica su incertidumbre, podría ser considerado que rebasa un nivel permitido de 1.

Algunos límites legales no tienen sentido científico. En la enmienda Delaney al Acta de 1958 de la Federal Food, Drug and Cosmetic de EE.UU., se afirmaba que «ningún aditivo (en alimento procesado) puede juzgarse seguro si se descubre que induce cáncer cuando lo ingieren personas o animales…» Esta afirmación significó que no podía quedar ninguna traza de cualquier pesticida cancerígeno en alimentos procesados, incluso si el nivel estaba muy por debajo de lo que se podría demostrar que causa cáncer. La ley se aceptó en una época en que la sensibilidad de los procedimientos analíticos eran limitados, y los límites de detección relativamente altos. A medida que los procedimientos analíticos se hicieron más sensibles, la posibilidad de detectar residuos químicos disminuyó en un factor de 10^3 y 10^6. Una misma concentración, que pudo haber sido aceptable en 1965, pasaba a estar un millón de veces por encima del límite legal en 1995, independientemente de si se tenía o no evidencia de un límite tan bajo era nocivo. En 1996, el Congreso de Estados Unidos, finalmente cambió la ley para adaptarla a una regulación de pesticidas más fundada en bases sanitarias. Actualmente se permiten los pesticidas en un nivel en que «haya razonable certeza de que no dañan». En el caso de sustancias cancerígenas, el nivel permitido se podría fijar probablemente en una concentración que produzca menos de un cáncer por millón de personas expuestas. Desgraciadamente, la base científica para predecir los efectos que tienen bajos niveles de exposición sobre la salud humana es pobre.[3]

menor que el método A en 5 de las 6 muestras. ¿Es el método B sistemáticamente diferente del método A?

Para contestar a esta cuestión, se aplica el test *t* a las *diferencias* individuales entre los resultados de cada muestra.

$$t_{\text{calculada}} = \frac{\bar{d}}{s_{\text{d}}}\sqrt{n} \tag{4.10}$$

donde

$$s_{\text{d}} = \sqrt{\frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{n-1}} \tag{4.11}$$

La cantidad $\bar{d}$ es la diferencia media entre los métodos A y B, y n es el número de pares de datos (6 en este caso). Para los datos de la tabla 4.4, s_{d} es

$$s_{\text{d}} = \sqrt{\frac{(0{,}04-\bar{d})^2 + (-0{,}16-\bar{d})^2 + (0{,}17-\bar{d})^2 + (0{,}17-\bar{d})^2 + (0{,}04-\bar{d})^2 + (0{,}10-\bar{d})^2}{6-1}}$$

$$= 0{,}12_2 \text{ (utilizando } \bar{d} = 0{,}06_0\text{)}$$

Introduciendo s_{d} en la ecuación 4.10, se obtiene

$$t_{\text{calculada}} = \frac{0{,}06_0}{0{,}12_2}\sqrt{6} = 1{,}20$$

Éste es el momento de comprender el recuadro 4.1. Otros asuntos que se relacionan con la *t* de Student, como los gráficos de control y los límites de detección se tratan en el capítulo 29.

Resulta, pues, que $t_{\text{calculada}}$ (1,20) es menor que t_{tabulada} (2,571), que aparece en la tabla 4.2 para 95% de confianza y 5 grados de libertad. Las dos técnicas *no* son, pues, significativamente distintas a un nivel de confianza del 95%.

4.4 Comparación de desviaciones estándar con el test *F*

Para decidir si los dos conjuntos de masas de nitrógeno de la figura 4.6 que utilizó Rayleigh son «significativamente» diferentes entre sí se usa el test *t*. Si las desviaciones estándar no difieren significativamente entre sí se usa la ecuación 4.8 para aplicar el test *t*, pero si difieren significativamente, en su lugar se usa la ecuación 4.8a.

El **test *F*** nos dice si dos desviaciones estándar son «significativamente» diferentes entre sí. *F* es el cociente de los cuadrados de las desviaciones estándar:

$$F_{\text{calculada}} = \frac{s_1^2}{s_2^2} \qquad \textbf{(4.12)}$$

Se pone siempre en el numerador la desviación estándar mayor, y por tanto $F \geq 1$. Si $F_{\text{calculada}} > F_{\text{tabulda}}$ en la tabla 4.5, la diferencia es significativa.

Para comparar medias en el caso 2 del apartado 4.3 se usa el test *F*.

Si $F_{\text{calculada}} > F_{\text{tabulada}}$ (95%), las desviaciones estándar son significativamente diferentes.
Si $F_{\text{calculada}} < F_{\text{tabulada}}$, hay que usar la ecuación 4.8
Si $F_{\text{calculada}} > F_{\text{tabulada}}$, hay que usar la ecuación 4.8a

El cuadrado de la desviación estándar se llama *varianza*.

Ejemplo ¿Son significativamente diferentes las dos desviaciones de los datos de Rayleigh?

En la tabla 4.3, la desviación estándar mayor es $s_1 = 0{,}001\,38$ ($n_1 = 8$ medidas) y la desviación estándar menor es $s_2 = 0{,}000\,14_3$ ($n_2 = 7$ medidas).

SOLUCIÓN Para contestar a la pregunta se calcula *F* mediante la ecuación 4.12

$$F_{\text{calculada}} = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{0{,}001\,38^2}{0{,}000\,14_3^2} = 93{,}_1$$

En la tabla 4.5 se puede ver F_{tabulada} en la columna de 7 grados de libertad para s_1 (porque los grados de libertad $= n - 1$) y en la fila de 6 grados de libertad para s_2. La F_{tabulada} donde se cruzan la columna de 7 grados de libertad y la fila de 6 grados de libertad es 4,21. *Dado que $F_{\text{calculada}}$ (= 9,31) > F_{tabulada} (= 4,21) se concluye que las desviaciones estándar difieren entre sí a un nivel del 95% de confianza.* La diferencia obvia de la dispersión de los dos conjuntos de datos que aparece en la figura 4.6 es muy significativa.

Tabla 4.5 Valores críticos de $F = s_1^2/s_2^2$ para un nivel de confianza del 95%

Grados de libertad de s_2	Grados de libertad de s_1: 2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	30	∞
2	19,0	19,2	19,2	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5	19,5
3	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,84	8,81	8,79	8,74	8,70	8,66	8,62	8,53
4	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,75	5,63
5	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,50	4,36
6	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,81	3,67
7	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,58	3,51	3,44	3,38	3,23
8	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,08	2,93
9	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,86	2,71
10	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,84	2,77	2,70	2,54
11	3,98	3,59	3,36	3,20	3,10	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,57	2,40
12	3,88	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,62	2,54	2,47	2,30
13	3,81	3,41	3,18	3,02	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,38	2,21
14	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,31	2,13
15	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,25	2,07
16	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,19	2,01
17	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,15	1,96
18	3,56	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,11	1,92
19	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,07	1,88
20	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,04	1,84
30	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,84	1,62
∞	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,46	1,00

4.5 Los tests *t* usando una hoja de cálculo

Excel tiene incorporados procedimientos para realizar tests con el estadístico *t*. Para comparar los dos conjuntos de resultados de Rayleigh de la tabla 4.3, se introducen sus datos en las columnas B y C de una hoja de cálculo (figura 4.7). En las filas 13 y 14 se calculan las medias y las desviaciones estándar, pero no es preciso hacerlo.

En el menú HERRAMIENTAS se puede encontrar ANÁLISIS DE DATOS. Si no aparece, se selecciona COMPLEMENTOS en el menú HERRAMIENTAS y se marca la casilla junto a HERRAMIENTAS PARA ANÁLISIS. Se hace click en ACEPTAR y aparecerá ANÁLISIS DE DATOS en el menú HERRAMIENTAS.

Volviendo a la figura 4.7, se desea saber si las medias de los dos conjuntos de datos son o no estadísticamente diferentes. En el menu HERRAMIENTAS se selecciona ANÁLISIS DE DATOS, y en la ventana que aparece se selecciona Prueba *t* para dos muestras suponiendo varianzas iguales, y se hace clic en aceptar. La ventana siguiente pregunta en qué celdas se encuentran los dos conjuntos de datos. Se escribe B5:B12 para la variable 1 y C5:C12 para la variable 2. La rutina ignora el espacio vacío en la celda B12. Como diferencia media supuesta se pone 0, y como alfa se pone 0,05. Alfa es el nivel de probabilidad al que queremos hallar la diferencia de las dos medias. Un alfa = 0,05 corresponde a un nivel de confianza del 95% que se usó en el apartado 4.3. Como intervalo de salida, se selecciona la celda E1 y hace clic en aceptar.

Excel hace los cálculos y muestra los resultados en las celdas E1 a G13 de la figura 4.7. Los valores medios están en las celdas F3 a G3. Las celdas F4 a G4 dan la *varianza*, que es el cuadrado de la desviación estándar. La celda F6 da la *varianza combinada* calculada con la ecuación 4.9. Aplicar a mano esta ecuación es muy pesado, de modo que la hoja de cálculo nos ahorra trabajo. Los grados de libertad ($gl = 13$) aparecen en la celda F8, y la $t_{calculada} = 20,2$, a partir de la ecuación 4.8, aparece en la celda F9.

Se consulta ahora la tabla 4.2 del apartado 4.3 para comprobar que la $t_{tabulada}$ se encuentra entre 2,28 y 2,131 para un nivel de confianza del 95% y 13 grados de libertad.

Figura 4.7 Hoja de cálculo para comparar los valores medios de las medidas de Rayleigh de la tabla 4.3.

	A	B	C	D	E	F	G
1	Anáisis de los datos de Rayleigh				Test-t: para dos muestras que se supone tienen varianzas iguales		
2						*Variable 1*	*Variable 2*
3		Hipótesis de diferencia de medias			Media	2.310109	2.299473
4		air	chemical		Varianza	2,03E-08	1,9E-06
5		2,31017	2,30143		Observaciones	7	8
6		2,30986	2,29890		Varianza combinada	1,03E-06	
7		2,31010	2,29816		Hipótesis de diferencia de medias	0	
8		2,31001	2,30182		Grados de libertad	13	
9		2,31024	2,29869		Estadístico t	20,21372	
10		2,31010	2,29940		P(T<=t) una cola	1,66E-11	
11		2,31028	2,29849		t crítico de una cola	1,770932	
12			2,29889		P(T<=t) dos colas	3,32E-11	
13	Media	2,31011	2,29947		t crítico de dos colas	2,160368	
14	Desv. est.	0,00014	0,00138				
15					Test-t: para dos muestras que se supone tienen varianzas distintas		
16	B13 = MEDIA(B5:B12)					*Variable 1*	*Variable 2*
17	B14 = DESV.EST.(B5:B12)				Media	2,310109	2,299473
18					Varianza	2,03E-08	1,9E-06
19					Observaciones	7	8
20					Hipótesis de diferencia de medias	0	
21					Grados de libertad	7	
22					Estadístico t	21,68022	
23					P(T<=t) una cola	5,6E-08	
24					t crítico de una cola	1,894578	
25					P(T<=t) dos colas	1,12E-07	
26					t crítico de dos colas	2,364623	

Excel nos da el valor crítico de t (2,160) en la celda F13 de la figura 4.7. Puesto que $t_{calculada}$ (= 20,2) > $t_{tabulada}$ se concluye que las dos medias no son iguales. La diferencia es significativa. La celda F12 dice que la probabilidad de observar por azar estas dos medias y desviaciones estándar si los valores medios fueran realmente iguales es de $3{,}32 \times 10^{-11}$. La diferencia es *muy* significativa. Para cualquier valor de $P \leq 0{,}05$ en la celda F12, podríamos rechazar la hipótesis nula, y concluir que las medias no son iguales.

El test F nos dijo, según la ecuación 4.12, que las desviaciones estándar de los dos experimentos de Rayleigh son distintas. En ese caso, podemos escoger el otro test t que se encuentra en el menu HERRAMIENTAS dentro de las opciones del ANÁLISIS DE DATOS. Se selecciona en el Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales, y se llenan las celdas exactamente como antes. Los resultados que se obtienen a partir de las ecuaciones 4.8a y 4.9a aparecen en las celdas E15 a G26 de la figura 4.7. Del mismo modo que se vio en el apartado 4.3, los grados de libertad son $gl = 7$ (celda F21) y la $t_{calculada} = 21{,}7$ (celda F22). Puesto que $t_{calculada}$ es mayor que el valor crítico de t (2,36 en la celda F26), se rechaza la hipótesis nula, y se concluye que las dos medias *son* significativamente diferentes.

En la nota 4 de este capítulo (véase la sección Notas y referencias, al final del libro) se explica lo que significa una cola y dos colas en los resultados de Excel de la figura 4.7. En este libro se usan tests de dos colas.

4.6 Test *Q* de datos sospechosos

A veces un dato no es coherente con los restantes. Se puede usar el **test *Q*** como ayuda para decidir si se retiene o descarta un dato sospechoso. Consideremos los siguientes 5 resultados: 12,53, 12,56, 12,47, 12,67 y 12,48. ¿Se tiene que «rechazar» el resultado 12,67? Para aplicar el test Q, se ordenan los datos en orden creciente, y se calcula Q definido como

$$Q_{calculada} = \frac{\text{divergencia}}{\text{recorrido}} \qquad (4.13)$$

Divergencia = 0,11

12,47 12,48 12,53 12,56 12,67 — Valor sospechoso (¿demasiado alto?)

Recorrido = 0,20

El *recorrido* es la dispersión máxima entre los datos. La *divergencia* es la diferencia entre el valor sospechoso y el valor más próximo.

Si $Q_{calculada} > Q_{tabulada}$, el punto sospechoso se descarta. Para los números del ejemplo anterior, $Q_{calculada} = 0{,}11/0{,}20 = 0{,}55$. En la tabla 4.5 se ve que $Q_{tabulada} = 0{,}64$. *Puesto que $Q_{calculada} < Q_{tabulada}$, el punto sospechoso se debe retener*. Existe una probabilidad mayor del 10% de que el 12,67 sea un miembro más de la misma población al igual que los otros 4 números.

Algunos sostienen que no se debe descartar nunca un dato a menos que se sepa que existe un error en el procedimiento que condujo a esa medida particular. Otros repiten la medida sospechosa varias veces más, para asegurarse mejor si la medida realmente está o no fuera de lo esperable. La decisión depende de uno, y es por tanto una cuestión personal

Tabla 4.6 Valores de *Q* para el rechazo de datos

***Q* (nivel de confianza 90%)[a]**	**Número de observaciones**
0,76	4
0,64	5
0,56	6
0,51	7
0,47	8
0,44	9
0,41	10

a. Q = divergencia/recorrido. Si $Q_{calculada} > Q_{tabulada}$ el valor en cuestión se puede rechazar con un nivel de confianza del 90%

FUENTE: R. B. DEAN y W. J. DIXON, *Anal. Chem*,. **1951**, *23*, 636; ver también D. R. RORABACHER, *Anal. Chem.*, **1991**, *63*, 139.

La tabla 4.6 se basa en un nivel de confianza del 90%. Si $Q_{calculada} > Q_{tabulada}$, entonces se rechaza el resultado sospechoso.

Términos importantes

Desviación estándar	Media	Test Q
Distribución de Gauss	Promedio	Test t
Grados de libertad	t de Student	Varianza
Intervalo de confianza	Test F	

Resumen

Los resultados de medir muchas veces una misma cantidad experimental siguen una distribución de Gauss. La media de las medidas, $\bar{x}$, se acerca a la media verdadera, μ, a medida que aumenta el número de medidas. Cuanto más dispersa es una distribución, tanto mayor es su desviación estándar, σ. Para un número limitado de medidas, se puede estimar la desviación estándar mediante la relación $s = \sqrt{[\Sigma(x_i - \bar{x})^2]/(n-1)}$. Alrededor de 2/3 de todas las medidas están dentro de $\pm 1\sigma$, y el 95% dentro de $\pm 2\sigma$. La probabilidad de observar un valor dentro de un intervalo dado es proporcional al área de ese intervalo, como se ve en la tabla 4.1.

Una vez seleccionado un nivel de confianza, se usa la t de Student para hallar los intervalos de confianza ($\mu = \bar{x} \pm ts / \sqrt{n}$), y para comparar valores medios obtenidos con diferentes métodos. El test F se usa para decidir si dos desviaciones estándar son significativamente diferentes entre sí. El test Q nos ayuda a decidir si un dato sospechoso de debe o no descartar. Lo mejor es repetir la medida varias veces para aumentar la probabilidad de que la decisión tomada es correcta.

Ejercicios

4.A. Dados los números 116,0, 97,9, 114,2, 106,8 y 108,3, hallar la media, desviación estándar, recorrido e intervalo de confianza del 90% para la media. Usando el test Q, decidir si el número 97,9 se tiene que descartar.

4.B. *Hoja de cálculo para hallar la desviación estándar.* Haga una hoja de cálculo para calcular la media y la desviación estándar de una serie de números de dos formas distintas. La hoja de cálculo que aparece a la derecha es la plantilla sugerida para este problema.

a) Reproducir la plantilla en una hoja de cálculo. Las celdas desde B4 hasta B8 contienen los datos (valores x) cuya media y desviación estándar se quiere calcular.

b) Escribir en la celda B9 una fórmula para calcular la suma de los números que hay desde B4 a B8,

c) Escribir en la celda B10 una fórmula para calcular la media.

d) Escribir en la celda C4 una fórmula para calcular (x − media), donde x es el valor en B4, y la media en la celda B12. Usar el comando RELLENAR HACIA ABAJO para calcular los valores de las celdas C5 a C8.

e) Escribir en la celda D4 una fórmula para calcular el valor de la celda C4. Usar el comando RELLENAR HACIA ABAJO para calcular los valores de las celdas D5 a D8.

f) Escribir en la celda D9 una fórmula para calcular la suma de los números de las celdas D4 a D8.

g) Escribir en la celda B11 una fórmula para calcular la desviación estándar .

h) Usar las celdas B13 a B18 para documentar las fórmulas.

i) A continuación vamos a hacerlo más sencillo usando las funciones contenidas en la hoja de cálculo. En la celda B21 escribir «=SUMA(B4:B8)» que significa hallar la suma de los números que hay de la celda B4 a B8. En la celda B21 debe aparecer el mismo número que en la celda B9. En general puede ser que no se sepa qué funciones están disponibles, y cómo se tienen que escribir. Hallar el menú FUNCIÓN en el programa, y dentro de él el comando SUMA.

j) Seleccionar la celda B22. Ir al menú FUNCION, y encontrar una función que se llame PROMEDIO. Escribir luego «=PROMEDIO (B4:B8)» en la celda B22. Su valor debe ser el mismo que el de la celda B10.

k) En la celda B23, hallar la función desviación estándar «=DESV.EST(B4:B8)» y comprobar que el valor que aparece es el mismo que hay en la celda B11.

Para ahorrar trabajo, en otras hojas de cálculo se hará amplio uso de las funciones incorporadas en el programa.

	A	B	C	D
1	Cálculo de la desviación estándar			
2				
3		Datos = x	x-media	(x-media)^2
4		17,4		
5		18,1		
6		18,2		
7		17,9		
8		17,6		
9	suma =			
10	media =			
11	des.estd. =			
12				
13	Fórmulas:	B9 =		
14		B10 =		
15		B11 =		
16		C4 =		
17		D4 =		
18		D9 =		
19				
20	Cálculos utilizando funciones incorporadas			
21	suma =			
22	media =			
23	des.estd. =			

Hoja de cálculo para el ejercicio 4.B.

4.C. Suponer que se tiene un registro del número de millas que recorrieron 10 000 coches hasta que sus frenos se desgastaron en un 80%. El promedio fue 62 700, y la desviación estándar 10 400 millas.

a) ¿Qué fracción de frenos se espera que estén desgastados en un 80% antes de recorrer 40 860 millas?

b) ¿Qué fracción se espera que estén desgastados en un 80% después de recorrer entre 57 500 y 71 020 millas?

4.D. Usar la función DISTR.NORM de la hoja de cálculo para contestar a las siguientes preguntas:

a) ¿Qué fracción de frenos se espera que estén desgastados en un 80% antes de recorrer menos de 45 800 millas?

b) ¿Qué fracción se espera que estén desgastados en un 80% entre 60 000 y 70 000 millas?

4.E. Según un ensayo fiable, el contenido de ATP (trifosfato de adenosina) de un cierto tipo de célula es 111 μmol/100 mL. Al diseñar un nuevo ensayo se obtuvieron los siguientes valores en análisis replicados: 117, 119, 111, 115, 120 μmol/100 mL (promedio = $116_{,4}$). ¿Se puede tener una confianza del 95% de que ese resultado difiere del valor «conocido»?

4.F. Se extrajeron trazas tóxicas de hexaclorohexanos de sedimentos del Mar del Norte mediante un proceso conocido y dos procedimientos nuevos, y se determinaron por cromatografía.[5]

Método	Concentración hallada (pg/g)	Desviación estándar (pg/g)	Número de réplicas
Convencional	34,4	3,6	6
Procedimiento A	42,9	1,2	6
Procedimiento B	51,1	4,6	6

a) ¿De qué nivel son las concentraciones, de partes por millón, de partes por mil millones, o de qué otro nivel?

b) ¿Son significativamente distintas las desviaciones estándar de los procedimientos B y el convencional?

c) ¿Es significativamente distinta la concentración media encontrada por el procedimiento B y la del procedimiento convencional?

d) Responder a las mismas cuestiones ***b*** y ***c*** refiriéndolas a los procedimientos A y convencional.

Problemas

Distribución de Gauss

4.1. ¿Qué relación existe entre la desviación estándar y la precisión de un procedimiento? ¿Y qué relación existe entre desviación estándar y exactitud?

4.2. Usando la tabla 4.1, hallar qué fracción de una población gaussiana se encuentran dentro de los siguientes intervalos:

a) $\mu \pm \sigma$ ***b***) $\mu \pm 2\sigma$ ***c***) De μ a $+\sigma$

d) De μ a $+0{,}5\sigma$ ***e***) De $-\sigma$ a $-0{,}5\sigma$

4.3. Se midió la relación entre el número de átomos de los isótopos ^{69}Ga y ^{71}Ga en muestras de diferente origen, con objeto de interpretar las diferencias con los valores conocidos de las masas atómicas del Ga.[6] Los resultados de 8 muestras son los siguientes:

Muestra	$^{69}Ga/^{71}Ga$	Muestra	$^{69}Ga/^{71}Ga$
1	1,526 60	5	1,528 94
2	1,529 74	6	1,528 04
3	1,525 92	7	1,526 85
4	1,527 31	8	1,527 93

Hallar ***a***) la media, ***b***) la desviación estándar y ***c***) la varianza.

4.4. Calcular la fracción de bombillas de la figura 4.1 que se espera tengan una duración ***a***) superior a 1000 horas, y ***b***) entre 800 y 900 horas.

4.5. Se tiene una distribución gaussiana con una media poblacional de $14{,}49_6$ y una desviación estándar poblacional de $0{,}10_7$. Hallar la fracción de medidas que se espera estarán entre 14,55 y 14,60, si se hacen muchas medidas.

4.6. La ecuación de la curva de Gauss de la figura 4.1 es

$$y = \frac{(\text{bombillas totales})(\text{horas por barra})}{s\sqrt{2\pi}} e^{-(x-\bar{x})^2/2s^2}$$

donde $\bar{x}$ es el valor medio, 845,2 h, s es la desviación estándar (94,2), el total de bombillas = 4768, y las horas por barra (= 20) es la anchura de cada barra en el gráfico de la figura 4.1. Confeccionar una hoja de cálculo semejante a la que hay en esta página para calcular las coordenadas de la curva de Gauss de la figura 4.1 desde 500 hasta 1200 h en intervalos de 25 h. Conviene advertir el repetido uso del paréntesis en la fórmula del pie de la hoja de cálculo, para forzar al ordenador a que haga las operaciones como uno desea. Usar un ordenador para representar gráficamente los resultados.

	A	B	C
1	Curva de Gauss para las bombillas (Fig 4.1)		
2			
3	media =	x (horas)	y (bombillas)
4	845,2	500	0,49
5	desv.estd. =	525	1,25
6	94,2	550	2,98
7	bombillas totales =	600	13,64
8	4768	700	123,11
9	horas por barra =	800	359,94
10	20	845,2	403,85
11	RAIZ(2 pi) =	900	340,99
12	2,506628	1000	104,67
13		1100	10,41
14		1200	0,34
15	Fórmula de la celda C4 =		
16	($A$8*$A$10/($A$6*$A$12))*		
17	EXP(-((B4-$A$4)^2)/(2*$A$6^2))		

Hoja de cálculo del problema 4.6.

4.7. Repetir el problema anterior usando los valores de 50, 100 y 150 para la desviación estándar. Superponer las tres curvas en un único gráfico.

Intervalos de confianza, test *t*, test *F* y test *Q*

4.8. ¿Cuál es el significado de un intervalo de confianza?

4.9. ¿Qué fracción de las barras verticales de la figura 4.5a se espera que incluyan la media de la población (10 000) si se hacen muchos experimentos? ¿Por qué el intervalo de barras para un nivel de confianza del 90% es mayor que el de 50% en la figura 4.5?

4.10. Enumerar los tres casos diferentes que hemos estudiado en comparación de medias y escribir las ecuaciones que se usan en cada uno de ellos.

4.11. Se midió 6 veces el porcentaje de un aditivo en gasolina y se obtuvieron los siguientes resultados: 0,13, 0,12, 0,16, 0,17, 0,20 y 0,11%. Hallar los intervalos de confianza del 90% y el 99% del porcentaje del aditivo.

4.12. Se analizó 7 veces la muestra 8 del problema 4.3, y se obtuvo una media igual a 1,527 93 y una desviación estándar *s* igual a 0,000 07. Hallar el intervalo de confianza del 99% del resultado de la muestra 8.

4.13. Un joven analista en prácticas de un laboratorio de análisis clínico podría empezar a trabajar por su cuenta, si sus resultados concuerdan con los de un analista experimentado a un nivel de confianza del 95%. A continuación se dan los resultados de un análisis de nitrógeno ureico en sangre:

Analista en prácticas:
$\bar{x} = 14{,}5_7$ mg/dL $\quad s = 0{,}5_3$ mg/dL $\quad n = 6$ muestras

Analista experimentado:
$\bar{x} = 13{,}9_5$ mg/dL $\quad s = 0{,}4_2$ mg/dL $\quad n = 5$ muestras

a) ¿Qué significa la abreviatura dL?
b) ¿Se puede dejar trabajar solo al analista en prácticas?

4.14. El contenido de Ti (% p) de 5 muestras diferentes de mineral (cada una con un contenido diferente de Ti) se mide con dos métodos distintos.

Muestra	Método 1	Método 2
A	0,0134	0,0135
B	0,0144	0,0156
C	0,0126	0,0137
D	0,0125	0,0137
E	0,0137	0,0136

¿Dan resultados significativamente distintos las dos técnicas analíticas a un nivel de confianza del 95%?

4.15. Este problema utiliza la rutina ANALISIS DE DATOS de Excel para comparar el significado de diferencias individuales con la *t* de Student. Se introduce en dos columnas de una hoja de cálculo los métodos A y B de la tabla 4.4. Dentro del menú HERRAMIENTAS se selecciona ANALISIS DE DATOS. Si no aparece ANALISIS DE DATOS se selecciona COMPLEMENTOS, se activa la casilla junto a herramientas para análisis y se hace clic en ACEPTAR. Inmediatamente se cargará el ANALISIS DE DATOS en el menú de HERRAMIENTAS. En la ventana de ANALISIS DE DATOS seleccionar Prueba t para medias de dos muestras emparejadas. Seguir las instrucciones del apartado 4.5, y la rutina mostrará toda una serie de información que comprenderá el $t_{calculado}$ (con la etiqueta Estadístico t) y $t_{tabulado}$ (con la etiqueta Valor crítico de t (dos colas)). Se deben utilizar los valores del caso 3 del apartado 4.3.

4.16. Se analizan diez fertilizantes distintos mediante dos métodos.[7] Preparar una hoja de cálculo para averiguar si el valor medio determinado por espectrofotometría es significativamente diferente del valor medio obtenido por análisis gravimétrico.

	Porcentaje en peso de P_2O_5 en el fertilizante	
Muestra	Resultado de la gravimetría	Resultado de la espectrofotometría
1	25,5	24,4
2	9,2	10,0
3	26,2	25,8
4	50,5	47,3
5	25,6	28,6
6	16,7	15,0
7	42,9	43,2
8	55,0	54,9
9	53,5	53,7
10	15,5	17,1

4.17. Si se mide una cantidad 4 veces y la desviación estándar es 1,0% de la media, ¿se puede tener una confianza del 90% de que el valor verdadero está dentro del 1,2% de la media medida?

4.18. Unos estudiantes midieron la concentración de HCl de una disolución por volumetría usando diferentes indicadores para detectar el punto final.[8]

Indicador	Concentración media de HCl (M) (± desviación estándar)	Número de medidas
1. Azul de bromotimol	0,09565 ± 0,00225	28
2. Rojo de metilo	0,08686 ± 0,00098	18
3. Verde de bromocresol	0,08641 ± 0,00113	29

¿Hay diferencia significativa entre los indicadores 1 y 2, a un nivel de confianza del 95%? Responder a la misma cuestión respecto de los indicadores 2 y 3.

4.19. Se midió el contenido en hidrocarburos en el interior de un automóvil durante varios trayectos por la autopista de New Jersey, y a través del túnel de Lincoln, que une New York y New Jersey.[9] Las concentraciones totales (± desviaciones estándar) de *m*-xileno y *p*-xileno fueron

autopista: $31{,}4 \pm 30{,}0$ μg/m³ (32 medidas)
túnel: $52{,}9 \pm 29{,}8$ μg/m³ (32 medidas)

¿Difieren estos resultados a un nivel de confianza del 95%? ¿Y a un nivel de confianza del 99%?

4.20. Se certifica que un material estándar de referencia de un suelo contiene 94,6 ppm de un contaminante orgánico. Un análisis repetido arrojó los siguientes resultados: 98,6, 98,4, 97,2, 94,6 y 96,2 ppm. ¿Difieren estos resultados del resultado esperado a un nivel de confianza del 95%? Si se hace una medida más y se obtiene 94,5, ¿cambiaría la respuesta?

4.21. Se midió el nitrito (NO_2^-) contenido en agua de lluvia y en agua potable no clorada con dos métodos.[10] Los resultados ± desviación estándar (y número de muestras entre paréntesis) fueron los siguientes:

	Cromatografía de gases	Espectrofotometría
Agua de lluvia	0,069 ± 0,005 mg/L (n = 7)	0,063 ± 0,008 mg/L (n = 5)
Agua potable	0,078 ± 0,007 mg/L (n = 5)	0,087 ± 0,008 mg/L (n = 5)

a) ¿Concuerdan los dos métodos en sus análisis del agua de lluvia y del agua potable a un nivel de confianza del 95%?
b) ¿El contenido en nitrito del agua potable es significativamente mayor que el del agua de lluvia en los dos métodos (a un nivel de confianza del 95%)?

4.22. Usando la prueba Q, decidir si se debe descartar el valor 216 de la siguiente serie de resultados: 192, 216, 202, 195 y 204.

Prácticas de laboratorio

P. L. Edmiston y T. R. Williams, «Laboratory Experiment in Error Analysis: Repeated Determination of Glucose Using Commercial Glucometers», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 377.

F. A. Settle y M. Pleva, «The Weakest Link Exercise», *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 538A.

R. S. Herrick, L. P. Nestor y D. A Benedetto, «Using Data Pooling to Measure the Density of Sodas», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 1411.

R. J. Stolzberg, «Do New Pennies Lose Their Shells? Hypothesis Testing in the Sophomore Analytical Chemistry Laboratory», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 1453.

K. Thomasson, S. Lofthus-Merschman, M. Humbert y N. Kulevsky, «Applying Statistics in Experiments with Food Dyes», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 231.

M. F. Vitha y P. W. Carr, «A Laboratory Exercise in Statistical Analysis of Data», *J. Chem. Ed.*, **1997**, *74*, 998.

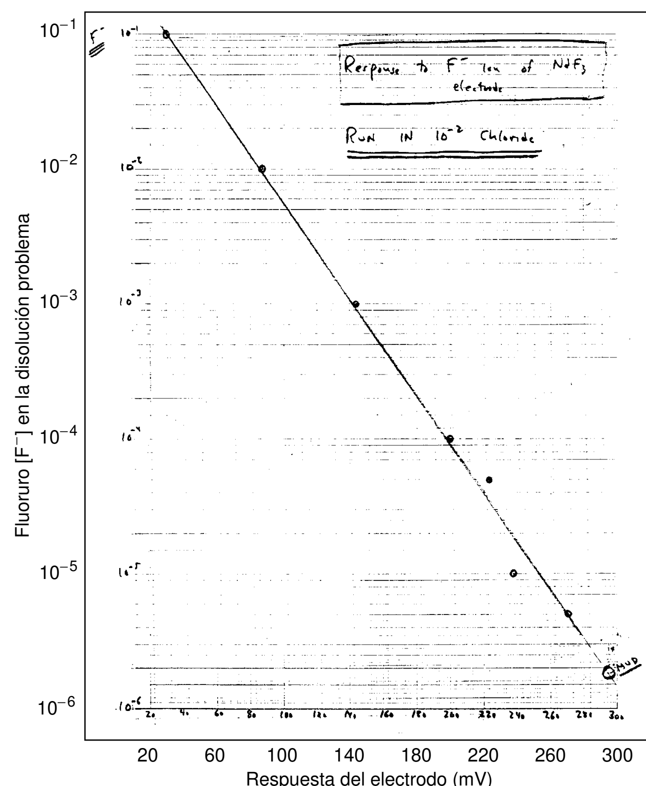
J. C. Salzsieder, «Statistical Analysis Experiment for Freshman Chemistry Lab», *J. Chem. Ed.*, **1995**, *72*, 623.

J. Marcos, A. Ríos y M. Valcárcel, «Practicing Quality Control in a Bioanalytical Experiment», *J. Chem. Ed.*, **1995**, *72*, 947.

Métodos de calibrado

5

Una curva de calibrado histórica



Cuaderno de notas de laboratorio de Martin Frant, donde aparece la respuesta del primerísimo electrodo de fluoruro, que fue construido por Orion Research en Cambridge, MA, en 1966. La respuesta teórica del electrodo es una recta de pendiente 59 mV por un cambio de diez veces la concentración de fluoruro. La pendiente de la respuesta observada del primer electrodo fue 56 mV. El capítulo 15 describe cómo funciona este electrodo. [Tomado de M. S. Frant, "Where Did Ion Selective Electrodes Come From?" *J. Chem. Ed.* **1997**, *74*, 159.]

En los años 60 había una gran necesidad de medir concentraciones de fluoruro de una manera sencilla y selectiva. Por aquel entonces se empezó a añadir fluoruro (concentraciones de una ppm = 1 mg/L) a los suministros municipales de agua para evitar la formación de caries. El método analítico que existía para determinar F^- exigía una destilación tediosa (para separar el analito de especies interferentes), seguida de un delicado análisis espectrofotométrico. Cuando Martin Frant conoció en un anuncio la existencia de monocristales de fluoruros de tierras raras, utilizados para producir láseres, que se acababan de descubrir, se le ocurrió que estos cristales podían responder de forma específica a los iones F^- que había estado investigando. El primer cristal de NdF_3, sellado a un tubo de plástico con cera, dio la respuesta que aparece en el gráfico. Actualmente se venden más de 300 000 electrodos de F^-, y se usan ampliamente para controlar la adición de F^- a las aguas que bebemos la mayoría de nosotros.

En muchos análisis químicos se mide la respuesta del procedimiento analítico a cantidades conocidas de analito (llamadas *patrones* o *estándares*) para interpretar luego la respuesta a cantidades desconocidas. Con este fin, de ordinario se prepara una **curva de calibrado**, que es un gráfico, como el de la figura 0.7 o el de esta página, que representan la respuesta de un método analítico en función de cantidades conocidas del analito. En el

ejemplo de la curva de calibrado de la página anterior se puede ver que si la respuesta del electrodo ante una muestra problema es 180 mV, entonces se puede concluir que la concentración de F^- es $2{,}0 \times 10^{-4}$ M. La mayoría de las veces se trabaja en una región en la que la curva de calibrado es recta. En este capítulo se explica el *método de mínimos cuadrados*, usado para trazar la «mejor» recta que se ajusta a los datos experimentales, que están más o menos dispersos y no se encuentran exactamente en línea recta. Asimismo, se enseñará a estimar la incertidumbre de un análisis químico basándose en las incertidumbres de la curva de calibrado y en la respuesta medida de muestras problema replicadas. Se tratarán también otros métodos usuales de calibrado, como son la *adición de patrón* y de *patrón interno*.

La adición de patrón y de patrón interno se podrían posponer hasta cuando fuera preciso, o en el laboratorio o en capítulos posteriores.

5.1 Trazado de la mejor línea recta

Dado un conjunto de puntos experimentales, que tienen un cierto error y no están exactamente alineados, ¿cuál es el «mejor» modo de trazar una recta de ajuste? Como se ve en la figura 5.1, por ejemplo, la mejor recta será la que deje unos puntos por arriba y otros por debajo de ella.

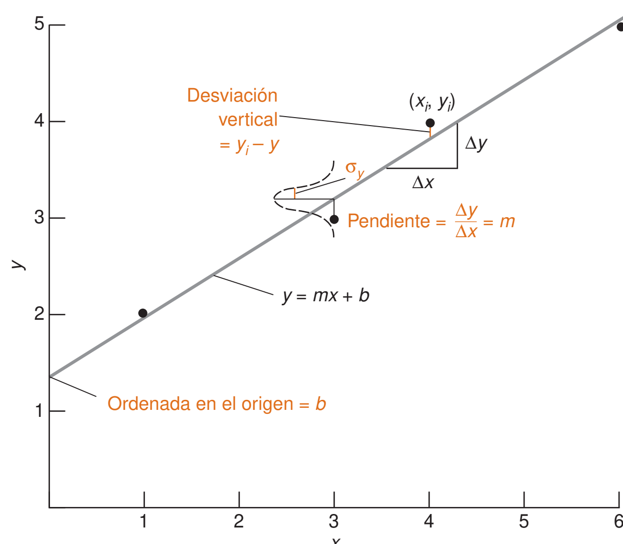


Figura 5.1 Ajuste de curva por mínimos cuadrados. Los puntos (1, 2) y (6, 5) no coinciden exactamente con la recta, pero están tan cerca de ella que no se pueden indicar sus desviaciones. La curva de Gauss trazada sobre el punto (3, 3) es una indicación esquemática del hecho de que cada valor de y_i se distribuye normalmente alrededor de la recta. Es decir, el valor más probable de y está sobre la recta, pero existe una probabilidad finita de que alguna medida de y se encuentre a una determinada distancia de la recta.

Método de los mínimos cuadrados

El **método de los mínimos cuadrados** es la técnica más ampliamente utilizada para ajustar una recta (o una curva) a un conjunto de puntos.[1] Este procedimiento supone que los errores de los valores de y son mucho mayores que los de los valores de x.[2] Esta condición normalmente es cierta en una curva de calibrado en la cual la respuesta experimental medida (valores de y) es menos cierta que la cantidad del analito (valores de x). Un segundo supuesto es que las incertidumbres (las desviaciones estándar) de todos los valores de y son similares.

Supongamos que se intenta trazar la mejor recta a través de los puntos de la figura 5.1, minimizando las desviaciones verticales entre los puntos y la recta. Se minimizan sólo las desviaciones verticales, porque se supone que las incertidumbres de los valores de y son mucho mayores que las de los valores de x.

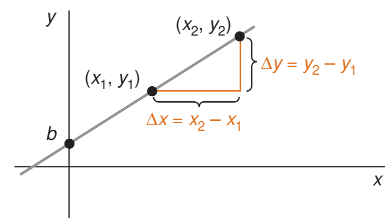
La ecuación de la recta es

Ecuación de la recta: $$y = mx + b \qquad \textbf{(5.1)}$$

Ecuación de una línea recta: $y = mx + b$

Pendiente $(m) = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$

Ordenada en el origen (b) = punto de corte con el eje y



donde m es la **pendiente** y b es la **ordenada en el origen**. La desviación vertical del punto (x_i, y_i) en la figura 5.1 es $y_i - y$, donde y es la ordenada de la recta para $x = x_i$.

$$\text{Desviación vertical} = d_i = y_i - y = y_i - (mx_i + b) \qquad \textbf{(5.2)}$$

Algunas de las desviaciones son positivas, y otras negativas. Puesto que se quiere minimizar la magnitud absoluta de las desviaciones, las elevamos al cuadrado, y de esa manera trataremos sólo con números positivos:

$$d_i^2 = (y_i - y)^2 = (y_i - mx_i - b)^2$$

Dado que se minimizan los cuadrados de las desviaciones, a este método se le llama *método de los mínimos cuadrados.* Se pueden demostrar que minimizando los cuadrados de las desviaciones (y no simplemente sus valores) se obtiene el conjunto más probable de los valores de y.

Para hallar los valores de m y b, que minimizan la suma de los cuadrados de las desviaciones verticales, se tienen que hacer algunos cálculos que se omiten aquí. Expresaremos la solución final de la pendiente y la ordenada en el origen en forma de *determinantes,* que resumen algunas operaciones aritméticas. El **determinante** $\begin{vmatrix} e & f \\ g & h \end{vmatrix}$ representa el valor de $eh - fg$. Así, por ejemplo,

Para hallar el valor de un determinante, hay que multiplicar los elementos de la diagonal $e \times h$, y luego restarle el producto de la otra diagonal $f \times g$.

$$\begin{vmatrix} 6 & 5 \\ 4 & 3 \end{vmatrix} = (6 \times 3) - (5 \times 4) = -2$$

La pendiente y la ordenada en el origen de la «mejor» recta hallada son

Transcripción de las ecuaciones usadas en mínimos cuadrados:

$$m = \frac{n\Sigma(x_iy_i) - \Sigma x_i \Sigma y_i}{n\Sigma(x_i^2) - (\Sigma x_i)^2}$$

$$b = \frac{\Sigma(x_i^2)\Sigma y_i - \Sigma(x_iy_i)\Sigma x_i}{n\Sigma(x_i^2) - (\Sigma x_i)^2}$$

La «mejor» recta por mínimos cuadrados

$$\text{Pendiente:} \quad m = \begin{vmatrix} \Sigma(x_iy_i) & \Sigma x_i \\ \Sigma y_i & n \end{vmatrix} \div D \qquad (5.3)$$

$$\text{Ordenada en el origen:} \quad b = \begin{vmatrix} \Sigma(x_i^2) & \Sigma(x_iy_i) \\ \Sigma x_i & \Sigma y_i \end{vmatrix} \div D \qquad (5.4)$$

donde D es

$$D = \begin{vmatrix} \Sigma(x_i^2) & \Sigma x_i \\ \Sigma x_i & n \end{vmatrix} \qquad (5.5)$$

y n es el número de puntos.

Usemos estas ecuaciones para hallar la pendiente y la ordenada en el origen de la «mejor» recta que pasa por los cuatro puntos de la figura 5.1. El trabajo se esquematiza en la tabla 5.1. Observe que $n = 4$, y que las sumas equivalen a los determinantes de las ecuaciones 5.3, 5.4 y 5.5

Una hoja de cálculo para estas pesadas operaciones se encuentra en la figura 5.9. Las calculadoras científicas dan la pendiente y la ordenada en el origen, pero de ordinario no dan las incertidumbres.

$$m = \begin{vmatrix} 57 & 14 \\ 14 & 4 \end{vmatrix} \div \begin{vmatrix} 62 & 14 \\ 14 & 4 \end{vmatrix} = \frac{(57 \times 4) - (14 \times 14)}{(62 \times 4) - (14 \times 14)} = \frac{32}{52} = 0{,}615\,38$$

$$b = \begin{vmatrix} 62 & 57 \\ 14 & 14 \end{vmatrix} \div \begin{vmatrix} 62 & 14 \\ 14 & 4 \end{vmatrix} = \frac{(62 \times 14) - (57 \times 14)}{(62 \times 4) - (14 \times 14)} = \frac{70}{52} = 1{,}346\,15$$

La ecuación de la «mejor» recta que pasa por los puntos de la figura 5.1 es, por tanto,

$$y = 0{,}615\,38x + 1{,}346\,15$$

Abordaremos la cuestión de cifras significativas de m y b en el apartado siguiente.

Tabla 5.1 Cálculos para análisis por mínimos cuadrados

x_i	y_i	x_iy_i	x_i^2	$d_i\ (= y_i - mx_i - b)$	d_i^2
1	2	2	1	0,038 46	0,001 479 3
3	3	9	9	−0,192 31	0,036 982
4	4	16	16	0,192 31	0,036 982
6	5	30	36	−0,038 46	0,001 479 3
$\Sigma x_i = 14$	$\Sigma y_i = 14$	$\Sigma(x_iy_i) = 57$	$\Sigma(x_i^2) = 62$		$\Sigma(d_i^2) = 0{,}076\,923$

Ejemplo Cálculo de la pendiente y de la ordenada en el origen mediante una hoja de cálculo

En las calculadoras científicas existen procedimientos para calcular la pendiente y la ordenada en el origen de una serie de datos (*x*,*y*), y se debe saber usarlos. El programa Excel tiene también incorporadas las funciones PENDIENTE e INTERSECCION.EJE, cuyo uso se ilustra a continuación:

	A	B	C	D	E	F
1	x	y			Fórmulas:	
2	1	2		Pendiente =		
3	3	3		0,61538	D3 = PENDIENTE(B2:B5,A2:A5)	
4	4	4		Ordenada en el origen =		
5	6	5		1,34615	D5 = INTERSECCION.EJE(B2:B5,A2:A5)	

La pendiente que aparece en la celda D3 se calcula mediante la fórmula «=PENDIENTE(B2:B5,A2:A5)», donde B2:B5 es el intervalo que contiene los valores de *y*, y A2:A5 es el intervalo que contiene los valores de *x*.

¿Qué fiabilidad tienen los parámetros de los mínimos cuadrados?

Para estimar las incertidumbres (expresadas como desviaciones estándar) de la pendiente y la ordenada en el origen, se debe llevar a cabo un análisis de incertidumbre de las ecuaciones 5.3 y 5.4. Dado que las incertidumbres en *m* y *b* están relacionadas con la incertidumbre al medir los valores de *y*, primero se estima la desviación estándar de la población de valores de *y*. Esta desviación estándar, σ_y, queda reflejada en la pequeña curva gaussiana superpuesta a la recta de la figura 5.1.

Se estima σ_y, la desviación estándar poblacional de todos los valores de *y*, calculando s_y, la desviación estándar de los 4 valores medidos de *y*. La desviación de cada valor de y_i respecto del centro de la curva gaussiana es justamente $d_i = y_i - y = y_i - (mx_i + b)$ (ecuación 5.2). La desviación estándar de estas desviaciones verticales es

$$\sigma_y \approx s_y = \sqrt{\frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{(\text{grados de libertad})}} \quad \textbf{(5.6)}$$

La ecuación 5.6 es análoga a la ecuación 4.2.

Dado que la desviación media $\bar{d}$ es cero para la «mejor» recta, el numerador de la ecuación 5.6 se reduce a $\Sigma(d_i^2)$.

Los *grados de libertad* son el número de elementos independientes que suministran información. Para *n* datos, hay *n* grados de libertad. Para calcular la desviación estándar de *n* puntos, primero se halla la media para usarla en la ecuación 4-2. Esto reduce a $n - 1$ los grados de libertad de la ecuación 4-2, porque sólo quedan $n - 1$ elementos de información añadidos a la media. Si se conocen $n - 1$ valores, y al mismo tiempo la media, el enésimo valor queda fijado, y se puede calcular.

Si se conoce $\bar{x}$ y $n - 1$ de los valores individuales, se puede calcular el enésimo valor. Es decir, el problema tiene sólo $n - 1$ grados de libertad, si se conoce $\bar{x}$.

¿Cómo se aplica esto a la ecuación 5.6? Se empieza con *n* puntos, pero se perdieron dos grados de libertad al determinar la pendiente y la ordenada en el origen de la «mejor» recta. Por consiguiente, quedan $n - 2$ grados de libertad. La ecuación 5.6 se convierte en

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum (d_i^2)}{n - 2}} \quad \textbf{(5.7)}$$

donde d_i viene dado por la ecuación 5.2,

El análisis de incertidumbre de las ecuaciones 5.3 y 5.4 conduce a los siguientes resultados

Desviación estándar de la pendiente y de la ordenada en el origen

$$s_m^2 = \frac{s_y^2 n}{D} \quad \textbf{(5.8)}$$

$$s_b^2 = \frac{s_y^2 \sum (x_i^2)}{D} \quad \textbf{(5.9)}$$

donde s_m es una estimación de la desviación estándar de la pendiente, s_b es una estimación de la desviación estándar de la ordenada en el origen, s_y viene dada por la ecuación 5.7 y *D* por la ecuación 5.5.

De ese modo se pueden asignar cifras significativas a la pendiente y la ordenada en el origen de la figura 5.1. En la tabla 5.1 vemos que $\Sigma(d_i^2) = 0{,}076\,923$. Introduciendo este valor en la ecuación 5.7 resulta

$$s_y^2 = \frac{0{,}076\,923}{4-2} = 0{,}038\,462$$

A continuación se pueden introducir valores en las ecuaciones 5.8 y 5.9, de modo que

$$s_m^2 = \frac{s_y^2 n}{D} = \frac{(0{,}038\,462)(4)}{52} = 0{,}002\,958\,6 \Rightarrow s_m = 0{,}054\,39$$

$$s_b^2 = \frac{s_y^2 \sum (x_i^2)}{D} = \frac{(0{,}038\,462)(62)}{52} = 0{,}045\,859 \Rightarrow s_b = 0{,}214\,15$$

Combinando los resultados obtenidos de m, s_m, b y s_b, se obtiene

$$\text{Pendiente:} \quad \begin{matrix} 0{,}615\,38 \\ \pm 0{,}054\,39 \end{matrix} = 0{,}62 \pm 0{,}05 \text{ ó } 0{,}61_5 \pm 0{,}05_4 \qquad (5.10)$$

$$\text{Ordenada en el origen:} \quad \begin{matrix} 1{,}346\,15 \\ \pm 0{,}214\,15 \end{matrix} = 1{,}3 \pm 0{,}2 \text{ ó } 1{,}3_5 \pm 0{,}2_1 \qquad (5.11)$$

El primer dígito incierto es la última cifra significativa. A menudo se retienen dígitos no significativos para evitar errores de redondeo en los cálculos que siguen.

donde las incertidumbres indicadas corresponden a una desviación estándar. *El primer decimal de la desviación estándar es la última cifra significativa de la pendiente u ordenada en el origen.*

Si se quiere expresar la incertidumbre en forma de intervalo de confianza en lugar de una desviación estándar, basta multiplicar las incertidumbres de las ecuaciones 5.10 y 5.11 por el valor apropiado del estadístico t de Student de la tabla 4-2 para $n - 2$ grados de libertad.

Por ejemplo, el intervalo de confianza del 95% de la pendiente es $\pm ts_m = \pm(4{,}303)(0{,}054) = \pm 0{,}23$, basado en $= n - 2 = 2$ grados de libertad. (El intervalo de confianza es $\pm ts_m$, no $\pm ts_m/\sqrt{n}$, porque $\sqrt{n}$ ya está incluido en s_m.)

Ejemplo — Cálculo de s_y, s_m y s_b con una hoja de cálculo

La función de Excel ESTIMACION.LINEAL da la pendiente y la ordenada en el origen junto a sus incertidumbres en una tabla (una *matriz*). Como ejemplo, introduzcamos los valores de x e y en las columnas A y B. A continuación se selecciona con el ratón la región de tres filas por dos columnas E3:F5. Este bloque de celdas contendrá el resultado de la función ESTIMACION.LINEAL. En el menú INSERTAR, se selecciona FUNCIÓN, y en la ventana que aparece se elige Estadísticas y se hace doble clic en ESTIMACIÓN.LINEAL. La nueva ventana pide los datos de la función. Para los valores de y se introduce B2:B5. Después, A2:A5 para los valores de x. Las siguientes dos entradas son «VERDADERO». El primer VERDADERO le dice a Excel que deseamos calcular la ordenada en el origen por mínimos cuadrados, y no que se fuerce a que la ordenada en el origen sea 0. El segundo VERDADERO le dice a Excel muestre las desviaciones estándar, la pendiente y la ordenada en el origen. La fórmula que se acaba de introducir es «ESTIMACION.LINEAL(B2:B5, A2:A5,VERDADERO,VERDADERO)». Cuando se hace clic en Aceptar aparece la pendiente en la celda E3.

	A	B	C	D	E	F	G
1	x	y			Resultado de la ESTIMACIÓN LINEAL		
2	1	2			Pendiente	Ord. en origen	
3	3	3		Parámetro	0,61538	1,34615	
4	4	4		Desv. est.	0,05439	0,21414	
5	6	5		R^2	0,98462	0,19612	Std Dev (y)
6							
7	Seleccionar celdas E3:F5						
8	Escribir «= ESTIMACION.LINEAL(B2:B5,A2:A5,VERDADERO,VERDADERO)»						
9	Hacer clic en la fórmula y pulsar CTRL+MAYUSC+ENTRAR (en PC)						
10	Hacer clic en la fórmula y pulsar COMANDO+RETORNO (en Mac)						

El resultado de ESTIMACION.LINEAL debería ser una matriz, no un único número. Para indicar al ordenador que se desea una matriz, se retrocede y se seleccionan las celdas E3:F5. Aparece de nuevo «ESTIMACION.LINEAL(B2:B5,A2:A5,VERDADERO,VERDADERO)»

en la barra de fórmulas. A continuación hacer clic en esta barra y pulsar CTRL+MAYUSC+ ENTRAR en un PC, o COMANDO(⌘) +RETORNO en un Mac. Excel crea sin dificultad una matriz en las celdas E3:F5. A continuación, se escriben las etiquetas alrededor del bloque para indicar lo que contiene cada celda. La pendiente y la ordenada están en la fila superior. La segunda fila contiene s_m y s_b. La celda F5 contiene s_y y la celda E5 contiene una cantidad llamada R^2, que se define en la ecuación 29.1 y que es una medida de la bondad del ajuste de los datos a la recta. Cuanto más se acerca R^2 a 1, mejor es el ajuste.

5.2 Curvas de calibrado

Una *curva de calibrado* representa la respuesta de un método analítico a concentraciones conocidas de analito.[3] La tabla 5.2 reproduce datos reales de un análisis de proteína que produce un producto coloreado. Un instrumento llamado *espectrofotómetro* mide la absorbancia de la luz, que es proporcional a la cantidad de proteína analizada. Las disoluciones que contienen concentraciones conocidas de analito se llaman **disoluciones patrón** o **estándar.** Las disoluciones que contienen todos los reactivos y disolventes usados en el análisis, pero sin analito, se llaman disoluciones blanco o simplemente **blancos**. Los blancos miden la respuesta del procedimiento analítico a las impurezas o especies interferentes que existan en los reactivos.

Los apartados 18.1 y 18.2 tratan de la absorción de la luz y definen el término *absorbancia*. Se usan conceptos de estas dos secciones a lo largo de todo el libro. Conviene, pues, leer ya estos apartados para tener una base.

Observando los tres valores de absorbancia de cada fila de la tabla 5.2, parece que el número 0,392 está fuera de lugar: no es coherente con los otros valores para 15 μg, y, además, el intervalo de medidas para las muestras de 15 μg es mucho mayor que el de otras muestras. La relación lineal entre los valores medios de absorbancia hasta la muestra de 20 μg también indica que el valor 0,392 debe ser erróneo (figura 5.2). Por tanto, se decide omitir el valor 0,392 en los cálculos.

Es razonable preguntarse si las tres absorbancias de las muestras de 25,0 μg son bajas por alguna razón desconocida, porque este punto queda por debajo de la recta de la figura 5.2. Si después de muchas repeticiones de este análisis se ve que el punto correspondiente a 25 μg continúa estando por debajo de la recta, hay que concluir que todos los datos de la tabla 5.2, ése inclusive, son correctos.

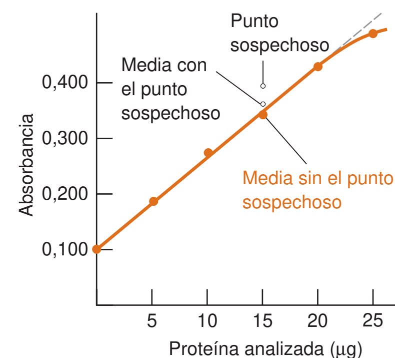


Figura 5.2 Absorbancia media de la tabla 5.2 frente a microgramos de proteína analizada. Las medias de 0 a 20 μg de proteína caen en la línea recta si se omite el dato sospechoso 0,392 para 15 μg.

Tabla 5.2 Datos del espectrofotómetro usados para construir la curva de calibrado

Cantidad de proteína (μg)	Absorbancia de muestras independientes			Recorrido	Absorbancia corregida		
0	0,099	0,099	0,100	0,001	$-0{,}000_3$	$-0{,}000_3$	$0{,}000_7$
5,0	0,185	0,187	0,188	0,003	$0{,}085_7$	$0{,}087_7$	$0{,}088_7$
10,0	0,282	0,272	0,272	0,010	$0{,}182_7$	$0{,}172_7$	$0{,}172_7$
15,0	0,345	0,347	(0,392)	0,047	$0{,}245_7$	$0{,}247_7$	—
20,0	0,425	0,425	0,430	0,005	$0{,}325_7$	$0{,}325_7$	$0{,}330_7$
25,0	0,483	0,488	0,496	0,013	$0{,}383_7$	$0{,}388_7$	$0{,}396_7$

Construcción de una curva de calibrado

Para construir una curva de calibrado se adopta el siguiente procedimiento:

Paso 1. Se preparan muestras conocidas de analito que cubran un intervalo adecuado de concentraciones, y se mide la respuesta del procedimiento analítico a estos patrones. Este procedimiento genera los datos de la mitad izquierda de la tabla 5.2.

Paso 2. Se resta la absorbancia media de los *blancos* ($0{,}099_3$) de cada medidad de la absorbancia para obtener la *absorbancia corregida*. El blanco mide la respuesta del procedimiento cuando no hay proteína presente.

La absorbancia del blanco puede deberse al color de los reactivos, a reacciones de impurezas y a reacciones de especies interferentes. Los blancos pueden variar de un lote de reactivos a otro, pero no las absorbancias corregidas.

Paso 3. Se traza un gráfico con las absorbancias corregidas frente a la cantidad de proteína analizada (figura 5.3). Se halla la recta que «mejor» se ajusta a los datos (incluido el blanco) que ese encuentran dentro del tramo lineal, es decir, hasta el punto de 20 μg de proteína inclusive (14 puntos, incluidos los blancos, que se encuentran en la zona sombreada de la tabla 5.2). Se halla la pendiente y ordena-

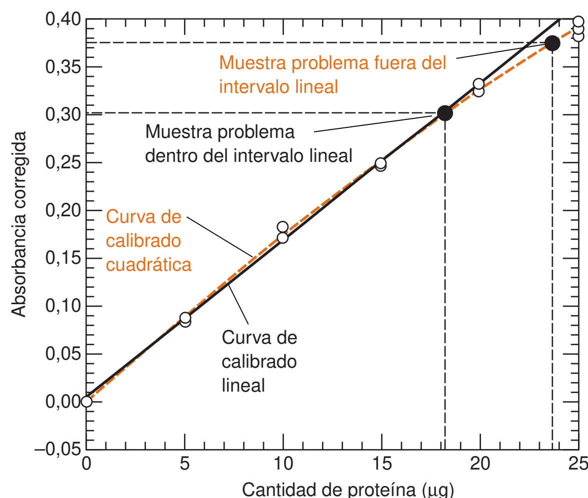


Figura 5.3 Curva de calibrado para análisis de proteína de la tabla 5.2. La ecuación de la recta continua, ajustada con 14 puntos (círculos vacíos) desde 0 a 20 μg, mediante el método de mínimos cuadrados, tiene por ecuación $y = 0{,}016\,3_0\ (\pm 0{,}000\,22)\ x + 0{,}004_7\ (\pm 0{,}002_6)$. La desviación estándar de y es $s_y = 0{,}005_9$. La ecuación de la curva cuadrática, a trazos, ajustada a los 17 puntos desde 0 a 25 μg, y determinada por un procedimiento de mínimos cuadrados no lineal (como los de la referencia 1), es $y = -1{,}1_7\ (\pm 0{,}2_1) \times 10^{-4}\ x^2 + 0{,}018\ 5_8\ (\pm 0{,}000\,4_6)\ x - 0{,}000\,7\ (\pm 0{,}001\,0)$, con $s_y = 0{,}004_6$.

da en el origen con sus incertidumbres utilizando las ecuaciones 5.3, 5.4, 5.7, 5.8 y 5.9. Los resultados son

$$m = 0{,}016\ 3_0 \qquad s_m = 0{,}000\ 2_2 \qquad s_y = 0{,}005_9$$
$$b = 0{,}004_7 \qquad s_b = 0{,}002_6$$

Ecuación de la recta de calibrado:

$$y\ (\pm s_y) = [m\ (\pm s_m)]x + [b\ (\pm s_b)]$$

La ecuación de la recta de calibrado es

$$\underbrace{\text{Absorbancia}}_{y} = m \times \underbrace{(\mu\text{g de proteína})}_{x} + b$$

$$= (0{,}016\ 3_0)(\mu\text{g de proteína}) + 0{,}004_7 \qquad \textbf{(5.12)}$$

donde y es la absorbancia corregida (= absorbancia observada − absorbancia del blanco).

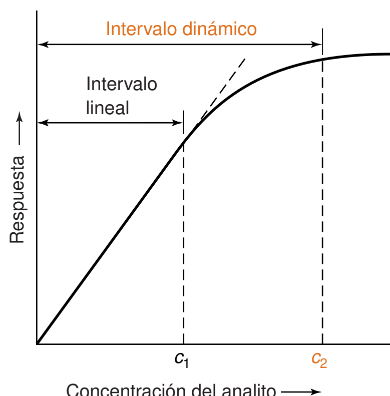
Paso 4. Si se analiza después una disolución desconocida, también se mide la absorbancia correspondiente a su blanco. Se resta la absorbancia del nuevo blanco de la absorbancia de la muestra problema para obtener la absorbancia corregida.

Ejemplo Uso de una curva de calibrado

Una muestra de proteína desconocida dio una absorbancia de 0,406, y el blanco una absorbancia de 0,104. ¿Cuántos microgramos de proteína contiene la muestra?

SOLUCIÓN La absorbancia corregida es 0,406 − 0,104 = 0,302, que está en el tramo lineal de la curva de calibrado de la figura 5.3. De la ecuación 5.12 resulta

$$\mu\text{g de proteína} = \frac{\text{absorbancia} - 0{,}004_7}{0{,}016\ 3_0} = \frac{0{,}302 - 0{,}004_7}{0{,}016\ 3_0} = 18{,}2_4\ \mu\text{g} \qquad \textbf{(5.13)}$$



Se prefieren procedimientos de calibrado de **respuesta lineal**, es decir, de señal analítica corregida (señal de la muestra − señal del blanco) proporcional a la cantidad de analito. Aunque se intenta trabajar en el tramo lineal, se pueden obtener resultados válidos fuera de esta región (>20 μg) en la figura 5.3. La curva de trazos que llega hasta 25 μg de proteína resulta de un ajuste por mínimos cuadrados de los datos a la ecuación $y = ax^2 + bx + c$ (recuadro 5.1).

El **intervalo lineal** de un método analítico es el intervalo de concentraciones de analito en que es su respuesta es proporcional a la concentración. Una magnitud relacionada, definida en la figura del margen, es el **intervalo dinámico**, que es el intervalo en el cual hay una respuesta al analito medible aun cuando no sea lineal.

Antes de usar la calculadora o el ordenador para hallar automáticamente la recta por mínimos cuadrados, es conveniente representar los datos. Esto permite rechazar datos sospechosos, o decidir si la recta es o no una función apropiada.

No es fiable extrapolar cualquier curva de calibrado, lineal, o no lineal más allá del intervalo de los patrones medidos. Hay que medir patrones en todo el intervalo de concentración que interese.

Examinar la sensibilidad de los datos.

Propagación de incertidumbres en la curva de calibrado

En el ejemplo anterior vimos que una muestra que tenía una absorbancia corregida de 0,302, tenía un contenido en proteína de $18{,}2_4$ μg. ¿Qué incertidumbre tiene el número $18{,}2_4$? De un tratamiento riguroso se concluye que[4]

$$\text{Incertidumbre de } x\ (= s_x) = \frac{s_y}{|m|}\sqrt{\frac{1}{k} + \frac{x^2 n}{D} + \frac{\sum (x_i^2)}{D} - \frac{2x \sum x_i}{D}} \qquad \textbf{(5.14)}$$

x = μg de proteína en el problema ($18{,}2_4$)

x_i = μg de proteína en los patrones de la tabla 5.2 = (0, 0, 0, 5,0, 5,0, 5,0, 10,0, 10,0, 10,0, 15,0, 15,0, 20,0, 20,0, 20,0)

donde $|m|$ es el valor absoluto de la pendiente, D se obtiene a partir de la ecuación 5.5, n es el número de puntos de datos (14 en la tabla 5.2) y k es el número de medidas replicadas de la muestra problema. Para una única medida, $k = 1$, la ecuación 5.15 da $s_x = \pm 0{,}3_9$ μg, en lugar de $\pm 0{,}4_7$ mg, que resulta de la ecuación 5.14. Si se miden cuatro replicados (k = 4) y la absorbancia media corregida fuera 0,302, la incertidumbre se reduciría de $\pm 0{,}3_9$ μg a $\pm 0{,}2_3$ μg. Aplicar la ecuación 5.14 a mano es pesado, pero se puede incorporar a la hoja de cálculo de la figura 5.9, que se encuentra al final de este capítulo.

La ecuación C.2 del apéndice C da un procedimiento para deducir la ecuación 5.14.

La figura 5.4 muestra las incertidumbres calculadas usando la ecuación 5.15. La incertidumbre es mínima hacia el centro de la curva. Extrapolando más allá de los puntos usados para el calibrado, la incertidumbre y los riesgos de entrar en una región donde la curva de calibrado ya no es lineal aumentan.

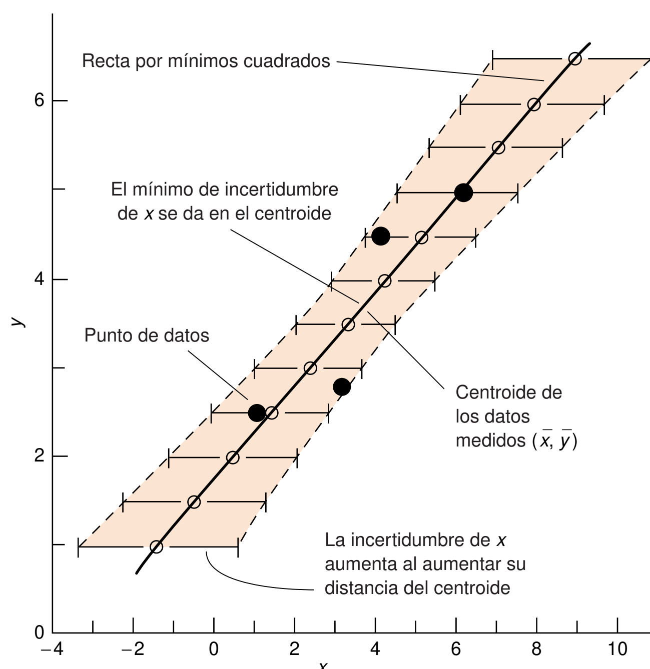


Figura 5.4 La incertidumbre de x calculada con la ecuación 5.14 es menor cerca del centroide ($\bar{x}$, $\bar{y}$) de la recta de calibrado obtenida por mínimos cuadrados. Los cuatro círculos oscuros, [(1, 2,5) (3, 2,8) (4, 4,5) (6, 5)], son puntos a partir de los cuales se calculó la recta por mínimos cuadrados. El centroide se encuentra en el valor medio de x y de y (3,5, 3,7). En los extremos superior e inferior de la figura, la incertidumbre de x es un 60% mayor que la incertidumbre en el medio.

Recuadro 5.1 Uso de una curva de calibrado no lineal

Consideremos un problema cuya absorbancia corregida de 0,375 cae fuera del intervalo lineal de la figura 5.3. Se pueden ajustar todos los puntos de la figura 5.3 a una ecuación cuadrática

$$y = -1{,}17 \times 10^{-4} x^2 + 0{,}018\,58\,x - 0{,}000\,7 \qquad \text{(A)}$$

cuyos coeficientes se encuentran mediante el método que se encuentra en el problema complementario S17-33 en el sitio www.whfreeman.com/qca.

Para hallar la cantidad de proteína, basta sustituir la absorbancia medida en la ecuación A:

$$0{,}375 = -1{,}17 \times 10^{-4} x^2 + 0{,}018\,58\,x - 0{,}000\,7$$

Esta ecuación se puede transformar en esta otra

$$1{,}17 \times 10^{-4} x^2 - 0{,}018\,58\,x + 0{,}375\,7 = 0$$

que es una ecuación cuadrática de la forma

$$ax^2 + bx + c = 0$$

cuyas dos posibles soluciones son

$$x = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \qquad x = \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Sustituyendo $a = 1{,}17 \times 10^{-4}$, $b = -0{,}018\,50$ y $c = 0{,}375\,7$ en estas ecuaciones se obtiene

$$x = 135\ \mu\text{g} \qquad x = 23{,}8\ \mu\text{g}$$

La figura 5.3 nos dice que la solución correcta es 23,8 μg, y no 135 μg.

Estimación de la incertidumbre. ¿Cómo se puede estimar la incertidumbre de la cantidad de proteína si la absorbancia del problema es 0,375 ± 0,006? Una forma sencilla de hacerlo es sustituyendo de nuevo en la ecuación A los límites superiores e inferiores (0,381 y 0,369):

Límite superior: $0{,}381 = -1{,}17 \times 10^{-4} x^2 + 0{,}018\,58\,x - 0{,}000\,7 \Rightarrow x = 24{,}2\ \mu\text{g}$

Límite inferior: $0{,}369 = -1{,}17 \times 10^{-4} x^2 + 0{,}018\,58\,x - 0{,}000\,7 \Rightarrow x = 23{,}3\ \mu\text{g}$

Un modo razonable de expresar la respuesta es diciendo 23,8 ± 0,5 μg. (No hemos tenido en cuenta la influencia de la incertidumbre de los parámetros *a, b y c.*)

5.3 Adición de patrón (o estándar)[5]

El método de **adición de patrón** consiste en añadir cantidades conocidas de analito al problema, cuyo contenido en analito se quiere determinar. A partir del aumento de señal se deduce cuánto analito había en la muestra problema. Este método requiere una respuesta lineal frente al analito.

La adición de patrón es especialmente apropiada cuando la composición de la muestra es desconocida o compleja y afecta a la señal analítica. La **matriz** es todo lo que hay en el problema, que no sea el analito. Se define el **efecto de matriz** como el cambio que experimenta una señal analítica por todo lo que hay en la muestra excepto el analito.

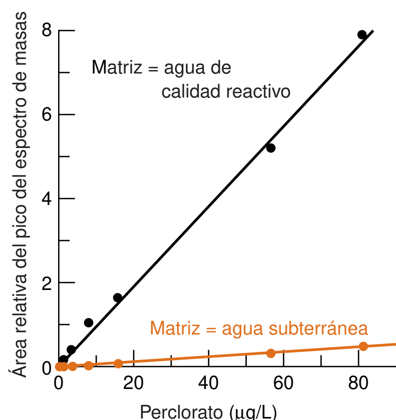


Figura 5.5 Curvas de calibrado del perclorato en agua pura y en agua subterránea. [Datos de C. J. Koester, H. R. Beller y R. U. Halden, «Analysis of Perchlorate in Groundwater by Electrospray Ionization Mass Spectrometry/Mass Spectrometry», *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, *34*, 1862.]

La matriz puede afectar a la magnitud de la señal analítica. Al utilizar la adición de patrón, todas las muestras tienen la misma matriz.

La figura 5.5 muestra un fuerte efecto de matriz en el análisis de perclorato (ClO_4^-) por espectrometría de masas (que se describe en el capítulo 22). Se tiene que controlar el perclorato en agua potable porque por encima de 18 μg/L puede reducir la producción de hormonas del tiroides. Disoluciones patrón de ClO_4^- en agua pura (calidad reactivo) origina la curva de calibrado superior que aparece en la figura 5.5. La respuesta a disoluciones patrón con la misma concentración de ClO_4^- en agua subterránea es 15 veces menor, como se ve en la curva inferior. La disminución de la señal del ClO_4^- es el *efecto de matriz* atribuido a otros aniones presentes en el agua subterránea.

Dado que diferentes aguas subterráneas tienen diferentes concentraciones de muchos aniones, no es posible construir una curva de calibrado para este análisis que pueda aplicarse a más de una determinada agua subterránea. Y de ahí que se requiera el método de la adición de patrón. Si se añade un pequeño volumen de una disolución concentrada de patrón al problema desconocido, no se modifica mucho la concentración de la matriz. El supuesto que se hace en el método de adición de patrón es que la influencia de la matriz es la misma en el analito añadido que en el analito original de la muestra problema.

Consideremos un ejemplo de adición de patrón en análisis por emisión atómica. Una muestra de concentración inicial desconocida de analito $[X]_i$ da una intensidad de emisión I_X. Se añade después una concentración conocida de patrón, S, a una alícuota de la muestra y se mide la intensidad de emisión I_{S+X} de esta segunda disolución. La adición del patrón a la muestra modifica la concentración original del analito a causa de la dilución. Llamemos a la concentración diluida del analito $[X]_f$, donde f significa «final». Designamos la concentración del patrón en la disolución final como de $[S]_f$ (hay que tener presente que las especies químicas X y S son la misma).

La señal es directamente proporcional a la concentración del analito, así pues

$$\frac{\text{Concentración del analito en la disolución inicial}}{\text{Concentración de analito más patrón en la disolución final}} = \frac{\text{señal de la disolución inicial}}{\text{señal de la disolución final}}$$

Ecuación de la adición de patrón:

$$\frac{[X]_i}{[S]_f + [X]_f} = \frac{I_X}{I_{S+X}} \qquad (5.15)$$

Deducción de la ecuación 5.15:

$I_X = k[X]_i$, donde k es una constante de proporcionalidad

$I_{S+X} = k([S]_f + [X]_f)$, donde k es la misma constante

Dividiendo una ecuación por otra se obtiene

$$\frac{I_X}{I_{S+X}} = \frac{k[X]_i}{k([S]_f + [X]_f)} = \frac{[X]_i}{[S]_f + [X]_f}$$

Para un volumen inicial V_0 de muestra problema y un volumen V_s añadido de patrón, de concentración $[S]_i$, el volumen total es $V = V_0 + V_s$, y las concentraciones que figuran en la ecuación 5.15 son

$$[X]_f = [X]_i\left(\frac{V_0}{V}\right) \qquad [S]_f = [S]_i\left(\frac{V_S}{V}\right) \qquad (5.16)$$

El cociente (volumen inicial/volumen final), que relaciona la concentración final con la concentración inicial, se llama **factor de dilución**. Se deduce directamente de la ecuación 1.3.

Expresando la concentración diluida del analito, $[X]_f$, en términos de la concentración inicial del analito, $[X]_i$, se puede obtener $[X]_i$, porque el resto de la ecuación 5.15 es conocido.

Ejemplo Adición de patrón

El contenido en Na^+ de un suero dio una señal de 4,27 mV en un análisis por emisión atómica. A continuación se añadieron 5,00 mL de NaCl 2,08 M a 95,0 mL suero. Este suero enriquecido dio una señal de 7,98 mV. Hallar la concentración original de Na^+ en el suero.

Una muestra enriquecida es aquella a la que se le ha añadido deliberadamente analito.

SOLUCIÓN De la ecuación 5.16, la concentración final de Na^+ después de la dilución con el patrón es $[X]_f = [X]_i(V_0/V) = [X]_i(95{,}0\text{ mL}/100{,}0\text{ mL})$. La concentración de patrón añadido es $[S]_f = [S]_i(V_0/V) = (2{,}08\text{ M})(5{,}00\text{ mL}/100{,}0\text{ mL}) = 0{,}104$ M. La ecuación 5.15 se convierte en

$$\frac{[Na^+]_i}{[0{,}104\text{ M}] + 0{,}950[Na^+]_i} = \frac{4{,}27\text{ mV}}{7{,}98\text{ mV}} \quad \Rightarrow \quad [Na^+]_i = 0{,}113\text{ M}$$

Procedimiento gráfico para la adición de patrón cuando el volumen total no varía

En la figura 5.6 se ilustra un excelente modo de llevar a cabo el método de adición de patrón. Se pipetea en cada matraz volumétrico volúmenes iguales de la muestra problema. A continuación se añaden volúmenes crecientes de patrón a cada matraz. Finalmente, se diluye cada matraz hasta el enrase. Cada frasco contiene, pues, la misma concentración de muestra problema y diferentes concentraciones de patrón. (Se recuerda que el patrón es la misma especie que el analito.)

El siguiente paso es analizar cada disolución y construir el gráfico de la figura 5.6. El eje x representa la concentración de patrón añadido *después de haber sido mezclado con la muestra*. La abscisa en el origen de la recta extrapolada con signo cambiado es la concentración desconocida *después de diluir la muestra al volumen final*. Como se puede ver en la figura 5.6, esta concentración es 0,042 M. Si la muestra original se diluyó en un factor de 10 (de 5,00 a 50,0 mL) durante las adiciones de patrón, la muestra original tenía una concentración de analito 0,42 M. El intervalo más útil de adiciones de patrón debe aumentar la señal analítica entre 1,5 y 3 veces el valor original.

La ecuación de la recta de la figura 5.7 es $y = mx + b$. La abscisa en el origen se obtiene haciendo $y = 0$:

$$0 = mx + b$$
$$x = -b/m$$

Si ajustamos los 5 puntos de la figura 5.7 a una recta por mínimos cuadrados, la incertidumbre de la abscisa en el origen (la desviación estándar de $[X]_f$) es [4,6]

$$\text{Desviación estándar de la abscisa en el origen} = \frac{s_y}{m\sqrt{D}}\sqrt{n(\text{intersección})^2 - 2(\text{intersección})\Sigma x_i + \Sigma(x_i^2)} \qquad (5.17)$$

Incertidumbre de la adición patrón.

donde s_y es la desviación estándar de y (ecuación 5.7), m es la pendiente de la recta de mínimos cuadrados (ecuación 5.3), D viene dada por la ecuación 5.5, n es el número de datos (5), intersección es la abscisa en el origen, y x_i son los valores de x de los cinco puntos de la figura 5.7.

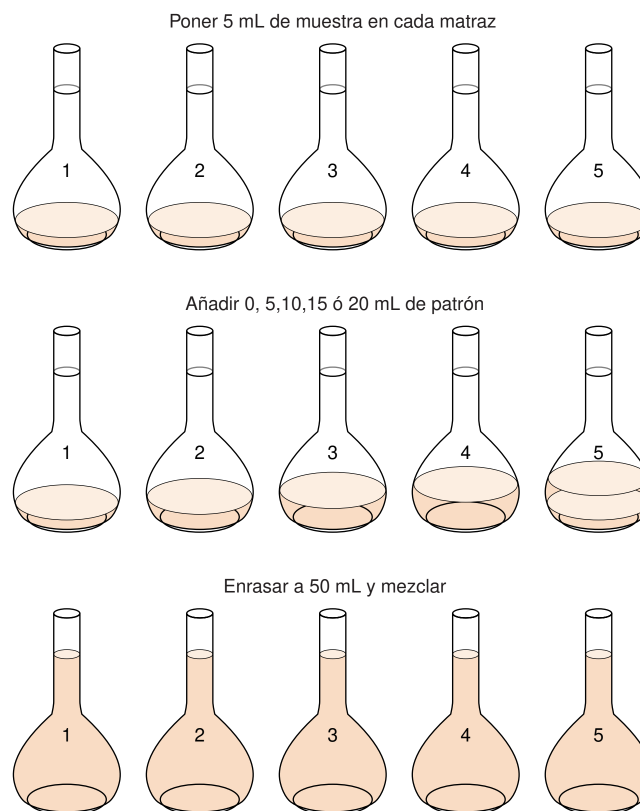


Figura 5.6 Análisis aplicando el método de adiciones de patrón. Suponga que la disolución que se añade a cada frasco contiene patrón 0,200 M. Al final del procedimiento, al frasco 1 no se añadió patrón. El frasco 2 contiene patrón 0,020 0 M (es decir, 5,00 mL diluidos a 50,0 mL). Los matraces 3, 4 y 5 contienen 0,040 0, 0,060 0 y 0,080 0 M de patrón, respectivamente.

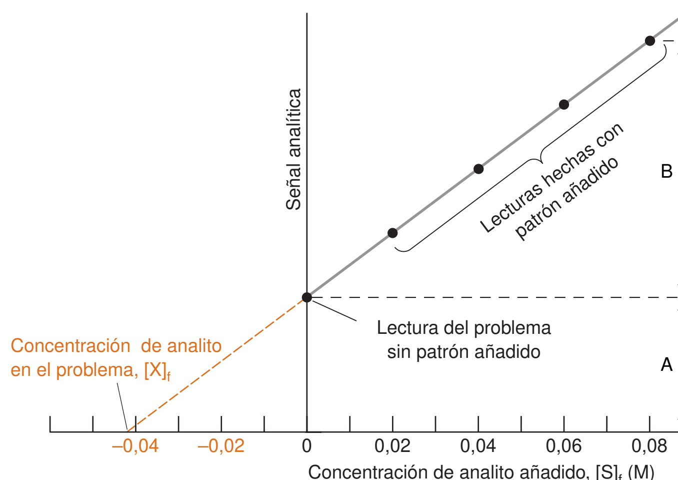


Figura 5.7 Tratamiento gráfico de la experiencia de adición de patrón de la figura 5.6. Las adiciones de patrón deben aumentar la señal analítica entre 1,5 y 3 veces el valor original (es decir, B = de 0,5A a 2A).

Procedimiento gráfico para la adición de patrón cuando varía el volumen

Tal como se hace en la figura 5.6, se necesita un matraz para cada adición de patrón, porque el análisis consume disolución. En espectroscopia atómica o en espectrometría de masas parte de la disolución es aspirada dentro del espectrómetro y se consume.

En algunos análisis medimos una propiedad del analito sin consumo de disolución. Por ejemplo, podemos introducir electrodos en una disolución y hacer una medida eléctrica. Después se añade analito, aumentando así el volumen y medimos de nuevo la respuesta del electrodo. A continuación se repite el proceso varias veces hasta que la señal original ha aumentado en un factor de 1,5 a 3. El volumen de la disolución aumenta en cada una de las sucesivas adiciones.

Para tratar este caso de volumen creciente se pueden sustituir los valores de $[X]_f$ y $[S]_f$ de la ecuación 5.15 por los expresados a partir de la ecuación 5.16. Reordenando términos, se obtiene finalmente

Para adiciones sucesivas de patrón a una disolución:

$$\underbrace{I_{S+X}\left(\frac{V}{V_0}\right)}_{\text{Función a representar en el eje } y} = I_X + \frac{I_X}{[X]_i}\underbrace{[S]_i\left(\frac{V_S}{V_0}\right)}_{\text{Función a representar en el eje } x} \qquad (5.18)$$

Representar $I_{S+X}\left(\frac{V}{V_0}\right)$ frente a $[S]_i\left(\frac{V_S}{V_0}\right)$

$|x\text{-abscisa en el origen}|$ = concentración original del problema

La incertidumbre de esa concentración viene dada por la ecuación 5.17.

Al representar $I_{S+X}(V/V_0)$ (la *respuesta corregida)* en el eje *y* en función de $[S]_i(V_S/V_0)$ en el eje *x* se obtiene una recta. El segundo miembro de la ecuación 5.18 vale cero cuando $[S]_i(V_S/V_0) = -[X]_i$. El valor de la abscisa en el origen es, pues, la concentración buscada en la muestra problema, $[X]_i$, y su incertidumbre viene dada por la ecuación 5.17.

5.4 Patrones internos

Un **patrón interno** es una cantidad conocida de un compuesto, diferente del analito, que se añade a la muestra problema. La señal del analito se compara con las del patrón interno, y de ese modo se determina el analito presente en el problema.

En la *adición de patrón*, el patrón es el mismo compuesto que el analito. Un *patrón interno* es una sustancia distinta del analito.

Los patrones internos son especialmente útiles cuando la cantidad de muestra analizada o la respuesta del instrumento varía algo cada vez que se utiliza, por razones que son difíciles de controlar. Por ejemplo, los caudales de gas o de líquido que varían en un pequeño porcentaje en una experiencia cromatográfica (figura 0.4) podrían cambiar la respuesta del detector. Ahora bien, una curva de calibrado sólo es válida si se mantiene el conjunto de condiciones en las que se obtuvo. Sin embargo, la respuesta *relativa* del detector para el analito y el patrón es normalmente constante en un amplio intervalo de condiciones. Si la señal del patrón aumenta en un 8,4%, a causa de un cambio en el caudal del disolvente, la señal del analito de ordinario aumenta también en un 8,4%. Mientras sea conocida la concentración de patrón, se puede deducir la concentración correcta del analito. Los patrones internos son muy utilizados en cromatografía porque las cantidades de muestra pequeñas introducidas en el cromatógrafo no son muy reproducibles.

Cuando la respuesta relativa del instrumento al analito y al patrón se mantiene constante a lo largo de un intervalo de concentraciones, decimos que hay una respuesta lineal. En trabajos rigurosos, esta suposición debe verificarse, porque no siempre es verdadera.[7]

Los patrones internos son también útiles cuando pueden darse pérdidas de muestra durante los pasos de su preparación antes del análisis. Si se añade una cantidad conocida de patrón a la muestra problema antes de cualquier tratamiento, la relación patrón a analito se mantiene constante, porque se pierde la misma fracción de ambos en cualquier operación.

Para usar un patrón interno, se prepara primero una mezcla conocida de patrón y analito, y luego se mide la respuesta relativa del detector a las dos especies. En el cromatograma de la figura 5.7 el área debajo de cada uno de los picos es proporcional a la concentración de las especies inyectadas en la columna. Sin embargo, el detector de ordinario da una respuesta diferente frente a cada componente. Por ejemplo, si tanto el analito (X) como el patrón interno (S) tienen concentraciones de 10,0 mM, el área debajo del pico del analito puede ser 2,30 veces mayor que el área debajo del pico del patrón. En ese caso se dice que el **factor de respuesta**, *F*, es 2,30 veces mayor para X que para S.

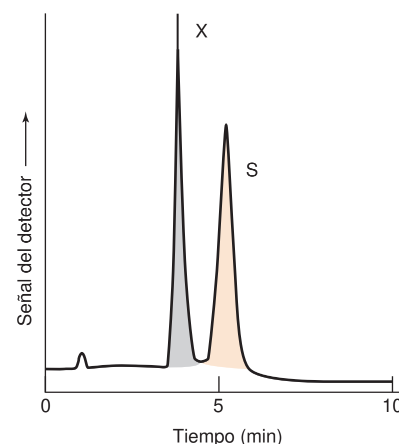


Figura 5.8 Separación cromatográfica de un analito (X) y el patrón interno (S). Se añade una cantidad conocida de S al problema. Las áreas relativas de las señales de X y de S nos permiten hallar el contenido de X en la mezcla. Antes que nada, es necesario medir la respuesta relativa del detector a cada compuesto. Esta figura muestra un *cromatograma*, que es la representación de la respuesta dada por el detector en función del tiempo.

Factor de respuesta:

$$\frac{\text{Área de la señal del analito}}{\text{Concentración de analito}} = F\left(\frac{\text{área de la señal del patrón}}{\text{concentración de patrón}}\right) \qquad (5.19)$$

$$\frac{A_X}{[X]} = F\left(\frac{A_S}{[S]}\right)$$

[X] y [S] son las concentraciones de analito y de patrón *después de mezclados*. La ecuación 5.19 se aplica a una respuesta lineal tanto del analito como del patrón.

Si el detector responde de igual manera al patrón que al analito, $F = 1$. Si el detector responde con intensidad doble al analito que al patrón, $F = 2$. Si el detector responde con una intensidad mitad al analito que al estándar, $F = 0{,}5$.

Ejemplo Uso del patrón interno

En una experiencia preliminar, una disolución que contiene X 0,083 7 M y S 0,066 6 M dio como áreas de pico $A_X = 423$ y $A_S = 347$, respectivamente (las áreas se miden en unidades arbitrarias por un ordenador acoplado al instrumento). Para analizar 10,0 mL de una muestra problema se añadieron 10,0 mL de S 0,146 M, y la mezcla se diluyó a 25,0 mL en un matraz volumétrico. Esta mezcla dio el cromatograma de la figura 5.8, en el cual $A_X = 553$ y $A_S = 582$. Hallar la concentración de X en la muestra problema.

SOLUCIÓN Primero se usa la mezcla con el patrón para hallar el factor de respuesta en la ecuación 5.18:

Mezcla estándar:
$$\frac{A_X}{[X]} = F\left(\frac{A_S}{[S]}\right)$$
$$\frac{423}{0{,}083\,7} = F\left(\frac{347}{0{,}066\,6}\right) \quad \Rightarrow \quad F = 0{,}970_0$$

En la mezcla de la muestra problema más el patrón la concentración de S es

$$[S] = \underbrace{(0{,}146\text{ M})}_{\text{Concentración inicial}}\underbrace{\left(\frac{10{,}0}{25{,}0}\right)}_{\text{Factor de dilución}} = 0{,}058\,4\text{ M}$$

El factor de dilución $\frac{\text{volumen inicial}}{\text{volumen final}}$ convierte la concentración inicial en la concentración final.

Usando el factor de respuesta conocido, lo sustituimos en la ecuación 5.18 para hallar la concentración de la muestra problema en la muestra:

Mezcla problema:
$$\frac{A_X}{[X]} = F\left(\frac{A_S}{[S]}\right)$$
$$\frac{553}{[X]} = 0{,}970_0\left(\frac{582}{0{,}058\,4}\right) \quad \Rightarrow \quad [X] = 0{,}057\,2_1\text{ M}$$

Puesto que X se diluyó desde 10,0 a 25,0 mL cuando se preparó la mezcla con S, la concentración original de X en la muestra problema era $(25{,}0/10{,}0) \times (0{,}057\,2_1\text{ M}) = 0{,}146$ M.

5.5 Una hoja de cálculo para mínimos cuadrados

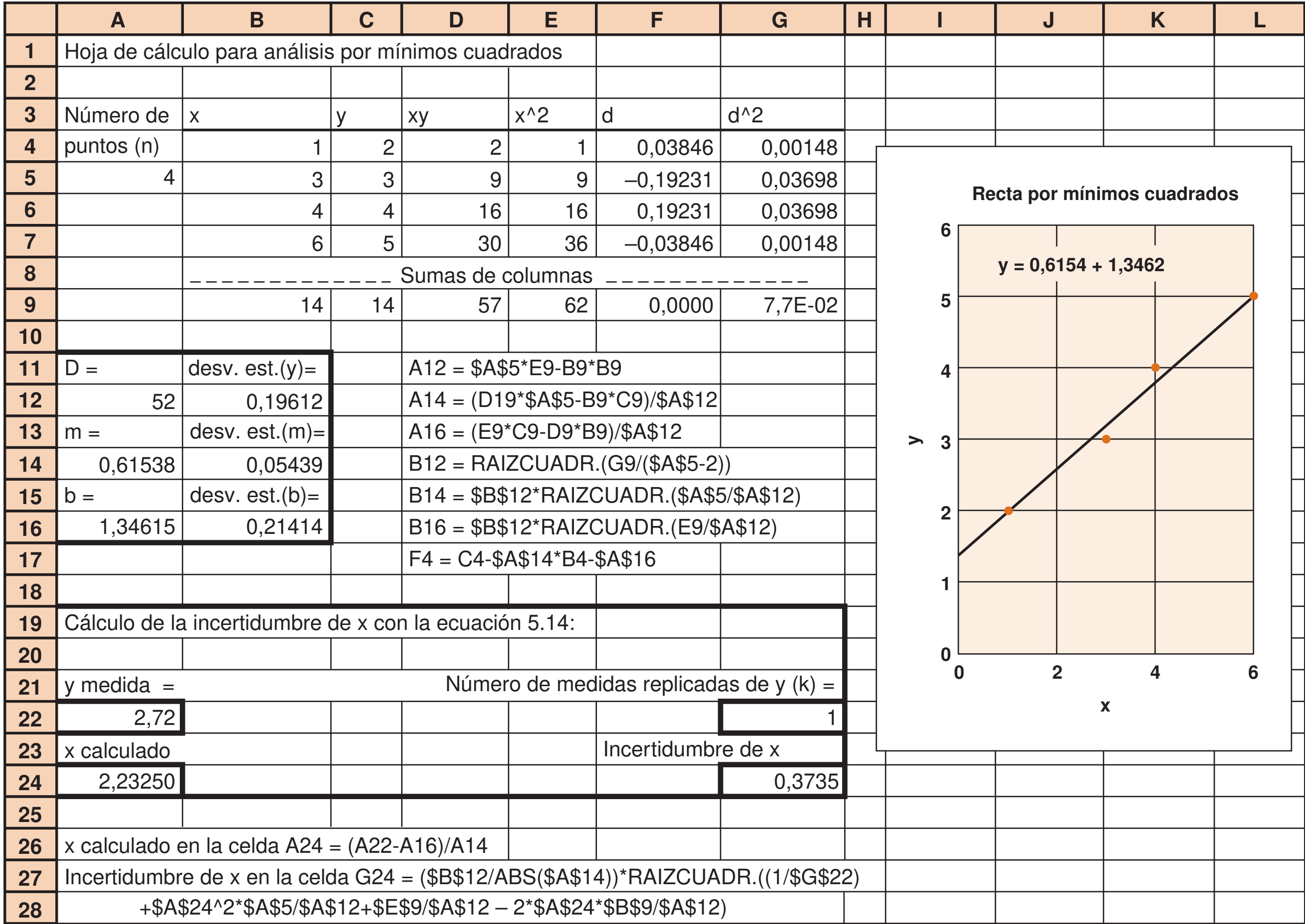
Una versión muy ilustrativa de la hoja de cálculo de la figura 5.9 se puede encontrar en la Web de este libro: www.whfreeman.com/qca.

La figura 5.9 traslada los cálculos de mínimos cuadrados de la tabla 5.1 a una hoja de cálculo. Para ello, se introducen los valores de x e y en las columnas B y C, y el número total de puntos ($n = 4$) en la celda A5. Los productos xy y x^2 se calculan en las columnas D y E, y las sumas de las columnas desde B a G, en la fila 9. Por ejemplo, se puede hallar la suma de los valores xy de las celdas D4 a D9 con el comando: «=SUMA(D4:D9)». Los parámetros D, m y b de los mínimos cuadrados se calculan en las celdas A12, A14 y A16, usando las ecuaciones desde 5.3 hasta 5.5. Las desviaciones estándar, d, en la columna F utiliza la pendiente y la ordenada en el origen. La columna G contiene los cuadrados de las desviaciones. Se calculan las desviaciones estándar, s_y, s_b, y s_m en las celdas B12, B14 y B16, usando las ecuaciones desde 5.7 a 5.9. Se escriben todas las fórmulas en la hoja de cálculo.

En la parte baja de la hoja de cálculo se usa la ecuación 5.14 para evaluar la incertidumbre de un valor calculado de x. Para ello, se introduce un valor medido de y en la celda A22, y se calcula el valor deducido de x y su incertidumbre, en las celdas A24 y G24, respectivamente. Esta hoja de cálculo nos indica que para un valor observado de $y = 2{,}72$ en la figura 5.1, el valor de x es $2{,}2_3 \pm 0{,}3_7$. Si se hacen medidas replicadas de y, en la celda G22 se debe poner el número de medidas, y en la celda A22 debe aparecer el valor medio de y.

Instrucciones para usar LINEA DE TENDENCIA para añadir la recta al gráfico de mínimos cuadrados.

El gráfico de la figura 5.9 es importante porque nos dice de forma rápida que los puntos se ajustan a una recta. El apartado 2.11 explica cómo se construye un gráfico que muestre los puntos correspondientes a los datos. Para que aparezca la recta se hace clic en cualquiera de los puntos, y de ese modo se resaltarán todos. A continuación se va al menú INSERTAR y se selecciona LINEA DE TENDENCIA. En la ventana que aparece se selecciona LINEAL. Se pasa al menú GRAFICO, y se selecciona AÑADIR LINEA DE TENDENCIA. En algunas versiones de Excel no existe menú de GRAFICO. En ese caso hay que ir a las Opciones en la



	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	Hoja de cálculo para análisis por mínimos cuadrados											
2												
3	Número de	x	y	xy	x^2	d	d^2					
4	puntos (n)	1	2	2	1	0,03846	0,00148					
5	4	3	3	9	9	–0,19231	0,03698					
6		4	4	16	16	0,19231	0,03698					
7		6	5	30	36	–0,03846	0,00148					
8		_ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _		Sumas de columnas		_ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _						
9		14	14	57	62	0,0000	7,7E-02					
10												
11	D =	desv. est.(y)=		A12 = $A$5*E9-B9*B9								
12	52	0,19612		A14 = (D19*$A$5-B9*C9)/$A$12								
13	m =	desv. est.(m)=		A16 = (E9*C9-D9*B9)/$A$12								
14	0,61538	0,05439		B12 = RAIZCUADR.(G9/($A$5-2))								
15	b =	desv. est.(b)=		B14 = $B$12*RAIZCUADR.($A$5/$A$12)								
16	1,34615	0,21414		B16 = $B$12*RAIZCUADR.(E9/$A$12)								
17				F4 = C4-$A$14*B4-$A$16								
18												
19	Cálculo de la incertidumbre de x con la ecuación 5.14:											
20												
21	y medida =						Número de medidas replicadas de y (k) =					
22	2,72						1					
23	x calculado					Incertidumbre de x						
24	2,23250						0,3735					
25												
26	x calculado en la celda A24 = (A22-A16)/A14											
27	Incertidumbre de x en la celda G24 = ($B$12/ABS($A$14))*RAIZCUADR.((1/$G$22)											
28	+$A$24^2*$A$5/$A$12+$E$9/$A$12 – 2*$A$24*$B$9/$A$12)											

Figura 5.9 Hoja de cálculo para el análisis de la recta por mínimos cuadrados.

caja LINEA DE TENDENCIA, y seleccionar Mostrar la ecuación en el gráfico. Cuando se hace clic en aceptar, aparece la recta ajustada por mínimos cuadrados con su ecuación. Haciendo doble clic sobre la recta se puede ajustar su grosor y aspecto. Con doble clic sobre la ecuación se modifica su formato. Si se desea prolongar la recta, hacer doble clic sobre ella y se selecciona Opciones. En la caja Extrapolación se puede extender la línea de tendencia hacia atrás o hacia adelante.

Términos importantes

Adición de patrón
Blanco
Curva de calibrado
Determinante
Disolución estándar
Efecto de matriz
Factor de dilución
Factor de respuesta
Intervalo dinámico
Intervalo lineal
Matriz
Método de mínimos cuadrados
Ordenada en el origen
Patrón interno
Pendiente
Respuesta lineal

Resumen

Una curva de calibrado es la representación de la respuesta de un análisis químico a cantidades conocidas (disoluciones patrón o estándar) de analito. Cuando hay una respuesta lineal, la señal analítica corregida (= señal de la muestra − señal del blanco) es proporcional a la cantidad de analito. Se preparan disoluciones de blanco (o simplemente blancos) a partir de los mismos reactivos y disolventes usados para preparar los estándares y las muestras desconocidas, pero en los blancos conscientemente no se añade analito. El blanco representa la respuesta del procedimiento a las impurezas o especies interferentes, que hay en los reactivos. El valor del blanco se resta de los valores medidos de los patrones antes de construir la curva de calibrado. El valor del blanco se sustrae también de la respuesta de una muestra problema antes de calcular la cantidad de analito que hay en ella.

El método de mínimos cuadrados se usa para determinar la ecuación de la «mejor» recta que pasa a través de los puntos experimentales. Se debe saber usar las ecuaciones 5.3 a 5.5 y 5.7 a 5.9 para calcular la pendiente y la ordenada en el origen, así como sus desviaciones estándar. La ecuación 5.14 permite estimar la incertidumbre de un resultado obtenido usando una curva de calibrado. Una hoja de cálculo simplifica enormemente los cálculos de mínimos cuadrados.

El método de adición de patrón o de estándar consiste en añadir una cantidad conocida de analito a una muestra problema, aumentando así la concentración del analito en una cantidad conocida. Las adiciones de patrón se usan frecuentemente para calibrar la respuesta de un procedimiento analítico cuando los efectos de matriz son importantes. Un efecto de matriz es un cambio de la señal analítica causado por cualquier componente que pueda haber en la muestra distinto del analito. Se debe saber usar la ecuación 5.15 para calcular la cantidad de analito en una determinación por adición de patrón. Se usan adiciones múltiples de patrón para construir gráficas como la de la figura 5.7. La concentración buscada de analito en el problema es la abscisa en el origen de la figura 5.7. En el caso de varias adiciones, con el consiguiente aumento de volumen, se representa la ecuación 5.18 y se utiliza la abscisa en el origen para hallar la concentración en la muestra.

Un patrón interno es una cantidad conocida de un compuesto diferente del analito, que se añade al problema. La señal del analito se compara con la del patrón interno para hallar el analito presente en el problema. Los patrones internos son especialmente útiles cuando la cantidad de muestra analizada no es reproducible, cuando la respuesta absoluta de experiencia a experiencia varía por razones que son difíciles de controlar, o cuando ocurren pérdidas incontroladas de muestra durante su preparación. El factor de respuesta relaciona las respuestas relativas del detector al analito y al patrón con sus concentraciones relativas. El factor de respuesta de la ecuación 5.19 es la respuesta relativa del analito y el estándar.

Ejercicios

5.A. *Curva de calibrado.* (Este problema se puede resolver con una calculadora, pero se resuelve mucho más fácilmente con una hoja de cálculo como la de la figura 5.9). Un procedimiento habitual para la determinación de proteínas es el ensayo de sorción del colorante de Bradford. Según este método, la proteína se trata con un colorante que cambia su color de pardo a azul cuando se une a la proteína. La intensidad del color azul (medido por la absorbancia de la luz a una longitud de onda de 595 nm) es proporcional a la cantidad de proteína presente.

Proteína (μg):	0,00	9,36	18,72	28,08	37,44
Absorbancia a 595 nm:	0,466	0,676	0,883	1,086	1,280

a) Determinar por mínimos cuadrados la ecuación de la recta, $y = [m(\pm s_m)]x + [b(\pm s_b)]$, determinada por estos puntos, con un número razonable de cifras significativas.
b) Trazar un gráfico en el que aparezcan los datos experimentales y la recta calculada.
c) Una muestra problema de proteína dio una absorbancia de 0,973. Calcular el número de microgramos de proteína en el problema, y estimar su incertidumbre.

5.B. *Adición de patrón.* Una muestra problema que contenía Ni^{2+} produjo una corriente de 2,36 μA en un análisis electroquímico. Al añadir a 20,0 mL de problema 0,500 mL de una disolución de Ni^{2+} 0,028 7 M, la corriente aumentó a 3,79 μA.

a) Utilizando el símbolo $[Ni^{2+}]_i$ para la concentración inicial del problema, escribir una expresión de la concentración final $[Ni^{2+}]_f$, después de mezclar 25,0 mL del problema con 0,500 mL de patrón. Usar el factor de dilución para este cálculo.

b) De forma similar, expresar la concentración final del patrón de Ni^{2+} añadido, designándolo como $[S]_f$.

c) Hallar $[Ni^{2+}]_i$ en el problema.

5.C. *Patrón interno.* Se preparó una disolución mezclando 5,00 mL de problema (que contenía el elemento X) con 2,00 mL de disolución que contenía 4,13 μg de patrón del elemento S por mililitro, diluyendo finalmente a 10,0 mL. La relación de señales medidas en una experiencia de absorción atómica (señal de X/señal de S) fue 0,808. En otro experimento se vio que para iguales concentraciones de X y de S, la señal de X era 1,31 veces más intensa que la de S. Hallar la concentración de X en el problema.

Problemas

Recta por mínimos cuadrados

5.1. Se traza una línea a través de los puntos (3,0, $-3{,}87 \times 10^4$), (10,0, $-12{,}99 \times 10^4$), (20,0, $-25{,}93 \times 10^4$), (30,0, $-38{,}89 \times 10^4$) y (40,0, $-51{,}96 \times 10^4$), usando el método de los mínimos cuadrados. Los resultados son: $m = -1{,}298\,72 \times 10^4$, $b = 256{,}695$, $s_m = 13{,}190$, $s_b = 323{,}57$ y $s_y = 392{,}9$. Expresar la pendiente y la ordenada en el origen, y sus incertidumbres con un razonable número de cifras significativas.

5.2. El siguiente problema se puede resolver con una calculadora. Hallar la pendiente y la ordenada en el origen, y sus desviaciones estándar, de la recta que pasa por los puntos (x, y) = (0,1), (2,2), (3,3). Trazar un gráfico donde aparezcan los tres puntos y la recta. Dibujar las barras de error ($\pm s_y$) sobre los puntos.

5.3. Construir una hoja de cálculo como la de la figura 5.9 para reproducir los resultados de esa figura. *Añadir barras de error:* Hacer doble clic en un punto del gráfico y seleccionar BARRAS DE ERROR Y. Marcar la casilla que dice Personalizar e introducir el valor de s_y en cada caja para un error + y −. Y mejor todavía, introducir el valor de s_y en las dos cajas.

5.4. *Función ESTIMACION.LINEAL de Excel.* Introducir los datos del Problema 5.1 en una hoja de cálculo, y usar la función

ESTIMACION.LINEAL para hallar la pendiente, la ordenada en el origen y las desviaciones estándar. Usar Excel para trazar un gráfico con los datos, e insertar una LINEA DE TENDENCIA.

Curvas de calibrado

5.5. Explicar la siguiente afirmación: «La validez de un análisis químico en definitiva depende del resultado numérico que da el procedimiento analítico a patrones conocidos».

5.6. Suponer que se lleva a cabo un procedimiento analítico y se obtiene una curva de calibrado como la que se muestra en la figura 5.3. Después se analiza un problema, y se encuentra una absorbancia que da una concentración negativa del analito. ¿Qué puede significar eso?

5.7. Usando la curva de calibrado de la figura 5.3, hallar la cantidad de proteína en un problema que da una absorbancia de 0,264, y cuyo blanco da una absorbancia de 0,095.

5.8. Considerar el problema de mínimos cuadrados ilustrado en la figura 5.1.

***a*)** Suponer que una única nueva medida da un valor de *y* de 2,58. Hallar el correspondiente valor de *x* y su incertidumbre.

***b*)** Suponiendo que se mide *y* cuatro veces, y que la media es 2,58, calcular la incertidumbre con 4 medidas, en vez de 1.

5.9. Considerar la recta de calibrado de la figura 5.3, que se obtuvo utilizando las 14 absorbancias corregidas que se encuentran en la zona marcada de la derecha de la tabla 5.2.

***a*)** Construir una hoja de cálculo para calcular la ecuación de la recta y la desviación estándar de los parámetros (s_y, s_m, s_b).

***b*)** Suponer que se miden los siguientes valores de absorbancia: 0,265, 0,269, 0,272 y 0,258 para cuatro muestras idénticas del problema, y 0,099, 0,091, 0,101 y 0,097 para cuatro blancos. Hallar la absorbancia corregida (y su incertidumbre) restando la media de los blancos de la absorbancia media del problema. Considerar que las incertidumbres de cada cantidad son sus desviaciones estándar.

***c*)** Estimar la incertidumbre de la cantidad de proteína usando la ecuación 5.14 en la hoja de cálculo.

5.10. La señal medida por espectrometría de masas de la concentración de metano patrón en hidrógeno son las siguientes:

CH_4 (% v):						
0	0,062	0,122	0,245	0,486	0,971	1,921
Señal (mV):						
9,1	47,5	95,6	193,8	387,5	812,5	1 671,9

***a*)** Primero, restar el valor del blanco (9,1) de todos los demás valores. Después usar el método de mínimos cuadrados para hallar la pendiente y la ordenada en el origen y sus incertidumbres. Construir una curva de calibrado.

***b*)** Al replicar las medidas de un problema se obtuvieron las señales siguientes: 152,1, 154,9, 153,9, 155,1 mV, y las señales del blanco fueron 8,2, 9,4, 10,6 y 7,8 mV. Restar la media del blanco de la media del resultado, y así hallar la señal media corregida de la muestra.

***c*)** Hallar la concentración del metano en el problema y su incertidumbre.

5.11. La figura adjunta reproduce las medidas replicadas de concentración de As^{3+}, obtenidas mediante un método electroquímico

***a*)** Usando una regla graduada en mm, medir la altura de cada pico con una aproximación de 0,1 mm. Comparándola con la longitud que corresponde a 200 nA, en la figura, construir una tabla en la que aparezcan las corrientes observadas (nA) para cada concentración (μM) de As^{3+}. Los blancos son muy próximos a 0, de modo que se pueden omitir en este problema.

***b*)** Construir una curva de calibrado con 24 puntos (A–D), y hallar la pendiente y ordenada en el origen, y sus incertidumbres usando el método de mínimos cuadrados.

***c*)** Calcular la concentración y su incertidumbre de As^{3+} en un problema que dio una corriente de 501 nA a partir de 6 medidas.

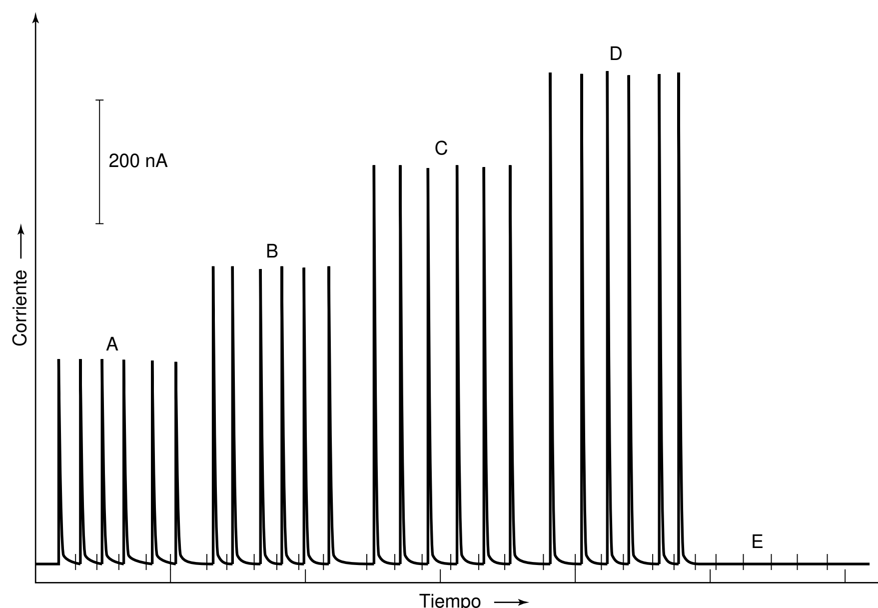


Figura del problema 5.11:
Análisis electroquímico de As(III). Muestras replicadas correspondientes a (A) 20 μM, (B) 30 μM, (C) 40 μM, (D) 50 μM As(III) y (E) blancos. [Tomado de I. G. R. GUTZ, O. L. ANGNES, y J. J. PEDROTTI, «Adaptation of Poly(tetrafluoroethylene) Tips to Mercury Drop Electrodes and Evaluation by Flow Injection Analysis», *Anal. Chem.*, **1993**, *65*, 500.]

5.12. *Curva de calibrado no lineal.* Siguiendo el procedimiento del recuadro 5.1, hallar cuántos microgramos de proteína hay en una muestra que tiene la absorbancia corregida de 0,350, como se muestra en la figura 5.3.

5.13. *Curva de calibrado logarítmica.* Los datos de calibrado de la determinación electroquímica de *p*-nitrofenol, que aparecen en la tabla siguiente, cubren 5 órdenes de magnitud. (El blanco ya se ha restado de las corrientes leídas.) Si se intenta representar estos datos mediante una recta, que vaya desde 0 a 310 μg/mL y desde 0 a 5260 nA, la mayoría de los puntos se acumularían cerca del origen. Para tratar datos con un intervalo tan amplio, resulta útil una representación logarítmica.

p-Nitrofenol (μg/mL)	Corriente (nA)	*p*-Nitrofenol (μg/mL)	Corriente (nA)
0,010 0	0,215	3,00	66,7
0,029 9	0,846	10,4	224
0,117	2,65	31,2	621
0,311	7,41	107	2 020
1,02	20,8	310	5 260

Datos tomados de la figura 4 de L. R. TAYLOR, *Am. Lab.*, February 1993, p. 44.

a) Construir un gráfico de log(corriente) frente log(concentración). ¿En qué intervalo es lineal el calibrado log-log?

b) Hallar la ecuación de la recta de la siguiente forma log(corriente) = $m \times$ log(concentración) + b.

c) Hallar la concentración de *p*-nitrofenol que corresponde a una señal de 99,9 nA.

5.14. Usar una hoja de cálculo para preparar un gráfico análogo al de la figura 5.4 con los 4 puntos de datos de la tabla 5.1. Usar la ecuación 5.14 para calcular la incertidumbre de x para y = 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5, 5,5 y 6. Representar las incertidumbres como barras de error en la dirección de x, como se muestra en la figura 5.4, ¿Cuántas veces es mayor la incertidumbre de x para y = 1 que para el centroide (y = 3,5)?

5.15. *Intervalo de confianza de una curva de calibrado.* Para usar una curva de calibrado basada en n puntos, medimos un nuevo valor de y, y calculamos el correspondiente valor de x. La incertidumbre estimada como una desviación estándar de x, s_x, viene dada por la ecuación 5.14. Se puede expresar un *intervalo de confianza* para x usando el estadístico *t de Student*:

$$\text{Intervalo de confianza} = x \pm ts_x$$

donde t es el valor de la tabla 4-2, para $n - 2$ grados de libertad.

Se usa una curva de calibrado basada en n = 10 puntos conocidos para medir la proteína de una muestra problema. Basándose en la ecuación 5.15, los resultados de proteína fueron $15{,}2_2\ (\pm 0{,}4_6)$ μg. Hallar los intervalos de confianza del 90% y del 99% del contenido de la proteína hallado.

Adición de patrón

5.16. ¿Por qué es deseable en el método de adición de patrón añadir un pequeño volumen de patrón concentrado, y no un gran volumen de patrón diluido?

5.17. Una muestra problema de Cu^{2+} dio una absorbancia de 0,262 en un análisis por absorción atómica. Después se mezclaron 1,00 mL de una disolución que contenía 100,0 ppm (= μg/mL) de Cu^{2+} con 95,0 mL de muestra problema, y la mezcla se diluyó a 100,0 mL en un matraz volumétrico. La absorbancia de la nueva disolución fue 0,500.

a) Denotando la concentración del problema $[Cu^{2+}]_i$, escribir una expresión para la concentración final, $[Cu^{2+}]_f$, después de la dilución. Las unidades de concentración son ppm.

b) Análogamente, expresar la concentración final del patrón Cu^{2+} añadido designándola como $[S]_f$.

c) Hallar $[Cu^{2+}]_i$ en el problema.

5.18. El europio es un elemento lantánido que se encuentra en partes por billón en las aguas naturales. Se puede medir basándose en la intensidad de la luz de color naranja que emiten sus disoluciones cuando se iluminan con radiación ultravioleta. Se precisan ciertos

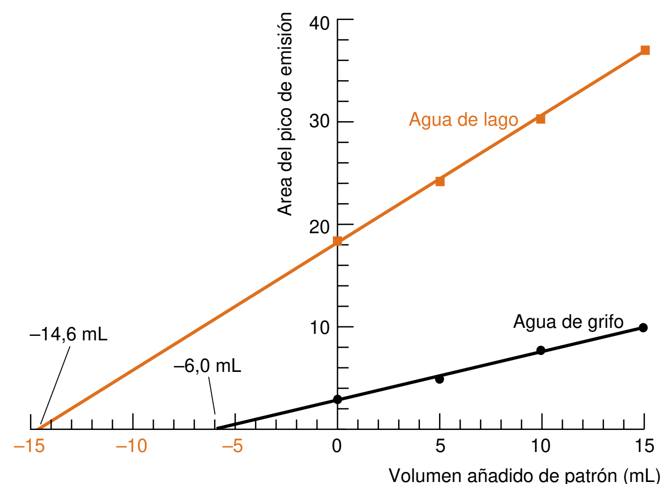


Figura del problema 5.18:
Adición de patrón de Eu(III) a agua de lago y a agua de grifo. [Datos de A. L. JENKINS y G. M. MURRAY, «Enhanced Luminescence of Lanthanides», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 227.]

compuestos orgánicos para exaltar la emisión. La figura adjunta muestra los resultados del método de adición de estándar trabajando con 10,00 mL de muestra y 20,00 mL con un gran exceso de aditivo orgánico colocados en un matraz aforado de 50,00 mL. Se añadieron volúmenes variables (0,5,00, 10,00 y 15,00 mL) de disolución estándar de Eu(III), y se aforaron todos los matraces a 50,00 mL. Los estándares que se añadieron al agua del grifo contenían 0,152 ng/mL (ppb) de Eu(III), pero los que se añadieron al agua del lago tenían una concentración diez veces mayor (15,2 ng/mL).

a) A partir de la abscisa en el origen del gráfico, calcular la concentración de Eu(III) (ng/mL) en el agua del lago y del grifo.

b) En el caso del agua del grifo, el área del pico de emisión aumenta en 4,61 unidades cuando se añaden 10,00 mL de un estándar de 0,152 ng/mL. Esta respuesta representa 4,61 unidades/1,51 ng = 3,03 unidades por ng. En el agua del lago, la respuesta de 12,5 unidades cuando se añaden 10,00 mL de un estándar de 15,2 ng/mL representan 0,082 2 unidades por ng. ¿Cómo se explican estas observaciones? ¿Por qué es necesaria la adición de estándar para hacer este análisis?

5.19. *Gráfico de la adición de patrón a volumen constante.* Ciertos estudiantes hicieron un análisis semejante al de la figura 5.6, de modo que cada matraz contenía 25,00 mL de suero, adiciones variables de patrón de NaCl 2,640 M y un volumen final de 50,00 mL.

Matraz	Volumen de patrón (mL)	Señal de emisión de Na^+ (mV)
1	0	3,13
2	1,000	5,40
3	2,000	7,89
4	3,000	10,30
5	4,000	12,48

a) Preparar un gráfico de adición de patrón, y hallar la concentración de Na^+ en el suero.

b) Usar la ecuación 5.17 para hallar la incertidumbre de la respuesta dada en ***a***.

5.20. *Gráfico de adición de patrón a volumen variable*. El ensayo de una sustancia X se basa en su capacidad para catalizar una reacción que produce el compuesto Y radiactivo. La cantidad de Y producida en un tiempo prefijado es proporcional a la concentración de X en la disolución. Un problema que contiene X en una matriz compleja desconocida, y con un volumen inicial de 50,0 mL, se trató con incrementos de un patrón de X 0,531 M, y se obtuvieron los siguientes resultados:

Volumen añadido de X (μL):	0	100,0	200,0	300,0	400,0
Cuentas/minuto del compuesto Y radiactivo:	1 084	1 844	2 473	3 266	4 010

a) Preparar un gráfico como el de la figura 5.6, y hallar la concentración de X en el problema original.

b) Usar la ecuación 5.7 para hallar la incertidumbre en la respuesta hallada en ***a***.

Patrones internos

5.21. Decir cuándo es ventajoso usar la adición de patrón y los patrones internos en lugar de una curva de calibrado, y por qué.

5.22. Una disolución que contiene X (analito) 3,47 mM y S (patrón) 1,72 mM dan como áreas de pico 3473, y 10 222, respectivamente en un análisis cromatográfico. Se añadió después 1,0 mL de S 8,47 mM a 5,00 mL de X en la muestra problema, y la muestra se diluyó a 10,0 mL. Esta disolución picos de área 5428 y 4431, para X y S, respectivamente.

a) Calcular el factor de respuesta del analito.

b) Hallar la concentración de S (mM) en los 10,0 mL de la disolución mezclada.

c) Hallar la concentración de X (mM) en los 10,0 mL de la disolución mezclada.

d) Hallar la concentración de X en el problema original.

5.23. El cloroformo se usa como patrón interno en la determinación del pesticida DDT en un análisis polarográfico, basado en la reducción de ambos compuestos en la superficie de un electrodo. Una mezcla que contiene cloroformo 0,500 mM y DDT 0,800 mM dio una señal de 15,3 μA en el caso del cloroformo, y 10,1 μA en el del DDT. En un matraz volumétrico de 100 mL se introdujo 10,0 mL de una disolución problema, que contenía DDT. Se añadió 10,2 μL de cloroformo (MF = 119,39, densidad = 1,484 g/mL), y se diluyó la mezcla hasta el enrase con un disolvente adecuado. Las señales polarográficas observadas para el cloroformo y el DDT fueron 29,4 y 8,7 μA, respectivamente. Hallar la concentración de DDT en el problema.

5.24. *Verificación de la respuesta constante de un patrón interno.* Cuando se desarrolla un método analítico usando un patrón interno, es importante verificar que el factor de respuesta es constante. Los datos que se muestran a continuación de un análisis cromatográfico de naftaleno ($C_{10}H_8$) usando naftaleno deuterado ($C_{10}D_8$, donde D es el isótopo ^2H) es un patrón interno. Los dos compuestos salen de la columna casi al mismo tiempo y se miden por espectrometría de masas, que distingue masas moleculares. Según la definición de factor de respuesta dada en la ecuación 5.19, se puede escribir

$$\frac{\text{Área de la señal de analito}}{\text{Área de la señal del patrón}} = F\left(\frac{\text{concentración del analito}}{\text{concentración del patrón}}\right)$$

Representar el cociente de áreas de pico ($C_{10}H_8/C_{10}D_8$) frente al cociente de concentraciones ($C_{10}H_8/C_{10}D_8$), y hallar la pendiente, que es el factor de respuesta. Calcular *F* para cada una de las 3 muestras y comprobar si la desviación estándar de *F* es «constante».

Muestra	$C_{10}H_8$ (ppm)	$C_{10}D_8$ (ppm)	$C_{10}H_8$ área de pico	$C_{10}D_8$ área de pico
1	1,0	10,0	303	2 992
2	5,0	10,0	3 519	6 141
3	10,0	10,0	3 023	2 819

El volumen de disolución inyectado es distinto en las tres inyecciones.

5.25. *Intervalo de confianza en la adición de patrón.* En un gráfico de adición de patrón (figura 5.7), la ecuación 5.17 da la incertidumbre de la abscisa en el origen, en términos de su desviación estándar. Si hay n puntos de datos en la línea (incluido el punto sin añadir patrón), el intervalo de confianza de la abscisa en el origen es $\pm t \times$ (desviación estándar de la abscisa en el origen), como en el problema anterior. Suponer que la abscisa en el origen de la figura 5.7 es $-0{,}042_3 \pm 0{,}002_1$ M (donde $\pm 0{,}002_1$ es la desviación estándar calculada con la ecuación 5.17). Hallar los intervalos de confianza del 90 y 99%, expresados en la forma de $[X]_f = 0{,}042_3(\pm ?)$. Como en cualquier procedimiento de regresión lineal el número de grados de libertad es $n - 2$.

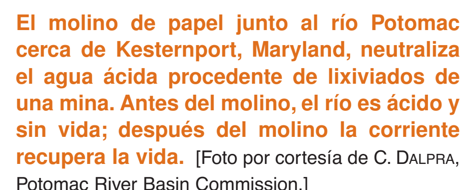
Prácticas de Laboratorio

S. Pandey, M. E. R. McHale, K. S. Coym y W. E. Acree, Jr., «Bilinear Regression Analysis as a Means to Reduce Matrix Effects in Simultaneous Spectrophotometric Determination of Cr^{III} and Co^{II}», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 878.

Equilibrio químico

6

Equilibrio químico en el medio ambiente



El molino de papel junto al río Potomac cerca de Kesternport, Maryland, neutraliza el agua ácida procedente de lixiviados de una mina. Antes del molino, el río es ácido y sin vida; después del molino la corriente recupera la vida. [Foto por cortesía de C. Dalpra, Potomac River Basin Commission.]

Parte del río Potomac discurre a través de los montes Apalaches, pero sin vida, víctima de lixiviados ácidos de minas de carbón abandonadas. Cuando el río atraviesa el molino de papel y la planta de tratamiento de aguas residuales, cerca de Kesternport, Maryland, el pH pasa de 4,5 a 7,2, es decir, de ácido y letal a neutro, posibilitando así que peces y plantas vuelvan a pulular. Este «accidente feliz» ocurre porque el carbonato de calcio, que procede del molino de papel, equilibra las cantidades masivas de dióxido de carbono producidas por la respiración bacteriana en el tratamiento de lodos de la planta. El bicarbonato soluble que resulta neutraliza la acidez del río y restaura la vida en las aguas abajo de la planta.[1]

$$\underset{\text{Carbonato de calcio}}{CaCO_3(s)} + CO_2(aq) + H_2O(L) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + \underset{\text{Bicarbonato de sodio disuelto}}{2HCO_3^-(aq)}$$

$$\underset{\text{Bicarbonato}}{HCO_3^-(aq)} + \underset{\text{Ácido en el río}}{H^+(aq)} \xrightarrow{\text{neutralización}} CO_2(g) + H_2O(l)$$

Los equilibrios rigen fenómenos muy diversos, desde el plegamiento de las proteínas en las células humanas hasta los efectos de la lluvia ácida en los minerales, pasando por las reacciones en medio acuoso usadas en química analítica. En este capítulo se estudian los equilibrios que intervienen en la solubilización de productos iónicos, la formación de complejos y en las reacciones ácido-base. El equilibrio químico no sólo constituye el fundamento del análisis químico, sino también el de otras áreas de la ciencia, como la Bioquímica, la Geología y la Oceanografía.

6.1 La constante de equilibrio

Dada la reacción



$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \qquad (6.1)$$

se define la **constante de equilibrio**, *K,* como

La ecuación 6.2, también llamada *ley de acción de masas*, fue formulada por los noruegos C. M. Guldenberg y P. A. Waage y publicada por primera vez en 1864. Su deducción se basó en la idea de que, en el equilibrio, las velocidades de la reacción en sentido directo e inverso deben ser iguales.

Constante de equilibrio:
$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \qquad (6.2)$$

donde los superíndices en minúscula indican coeficientes estequiométricos y cada letra mayúscula representa a una especie química. El símbolo [A] representa la concentración de A relativa a su estado estándar (que se define más abajo). Por definición, *una reacción está favorecida siempre que* $K > 1$.

La constante de equilibrio se expresa más correctamente como cociente de *actividades*, y no de concentraciones. Trataremos este asunto en el capítulo 8.

Al deducir termodinámicamente la constante de equilibrio, todas las cantidades de la ecuación 6.2 vienen expresadas como *relación* de concentración de una especie a su concentración en su **estado estándar.** En el caso de solutos, el estado estándar es 1 M. En el caso de gases, el estado estándar es 1 bar (≡ 10^5 Pa; 1 atm ≡ 1,013 25 bar), y para sólidos y líquidos los estados estándar son los sólidos o líquidos puros. Se sobreentiende (aunque no se suele decir) que el término [A] de la ecuación 6.2 realmente significa [A]/(1 M), si A es un soluto. Si D es un gas, [D] realmente significa (presión de D en bares)/(1 bar). Para subrayar que [D] significa presión de D, normalmente se escribe P_D en lugar de [D]. Por tanto, los términos de la ecuación 6.2 realmente no tienen dimensiones; y todas las constantes de equilibrio son adimensionales.

Las constantes de equilibrio son adimensionales.

Puesto que las relaciones [A]/(1 M) y [D]/(1bar) son adimensionales, [A] *debe* ser expresada en moles por litro (M), y [D] *debe* ser expresada en bares. Si C fuera un líquido o sólido puro, la relación [C]/([C] en su estado estándar) debe ser la unidad (1) porque el estado estándar es el líquido o sólido puro. Si [C] es un disolvente, su concentración es tan próxima a la del líquido puro C, que el valor de [C] es todavía prácticamente 1.

De todo esto se deduce que para evaluar una constante de equilibrio:

1. Las concentraciones de los solutos se deben expresar en mol/L.
2. Las concentraciones de los gases se deben expresar en bares.
3. Las concentraciones de los sólidos y líquidos puros, y las de los disolventes se omiten porque son iguales a la unidad.

Las constantes de equilibrio son adimensionales, pero cuando se especifican las concentraciones se debe usar molaridad (M) para solutos, y bares para gases.

Estas convenciones son arbitrarias, pero se deben seguir si se quieren usar los datos tabulados de constantes de equilibrio, los potenciales estándar de reducción y las energías libres.

Manejo de las constantes de equilibrio

Consideremos la reacción

A lo largo de este texto suponemos que todas las especies que intervienen en las ecuaciones químicas se encuentran en disolución acuosa, a menos que se diga lo contrario.

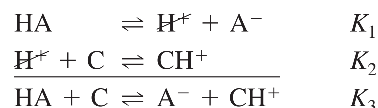


$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad K_1 = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Si se invierte la dirección de la reacción, el valor de la nueva constante es simplemente el inverso del valor original de K.

Constante de equilibrio de la reacción inversa:
$$H^+ + A^- \rightleftharpoons HA \qquad K_1' = \frac{[HA]}{[H^+][A^-]} = 1/K_1$$

Si dos ecuaciones se suman, la nueva constante K es el producto de los dos valores individuales de las constantes



$$\begin{array}{lll} HA & \rightleftharpoons \cancel{H^+} + A^- & K_1 \\ \cancel{H^+} + C & \rightleftharpoons CH^+ & K_2 \\ \hline HA + C & \rightleftharpoons A^- + CH^+ & K_3 \end{array}$$

Constante de equilibrio de la suma de reacciones:

$$K_3 = K_1K_2 = \frac{[\cancel{H^+}][A^-]}{[HA]} \cdot \frac{[CH^+]}{[\cancel{H^+}][C]} = \frac{[A^-][CH^+]}{[HA][C]}$$

Si se invierte una reacción, la nueva constante K' es $1/K$. Si se suman dos reacciones, la nueva constante $K_3 = K_1K_2$.

Si se suman n reacciones, la constante global de equilibrio es el producto de las n constantes individuales de equilibrio.

Ejemplo Combinación de constantes de equilibrio

La constante de equilibrio de la reacción



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

se llama K_w (=$[H^+][OH^-]$) que tiene un valor $1,0 \times 10^{-14}$ a 25 °C. Dado que



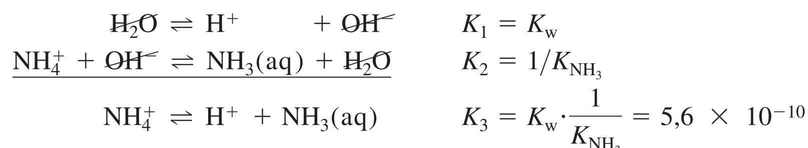
$$NH_3(aq) + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_{NH_3} = 1,8 \times 10^{-5}$$

hallar la constante de equilibrio para la reacción



$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3(aq) + H^+$$

SOLUCIÓN La tercera reacción se puede obtener invirtiendo la segunda, y añadiéndole la primera:



$$\begin{array}{lll} \cancel{H_2O} \rightleftharpoons H^+ + \cancel{OH^-} & & K_1 = K_w \\ NH_4^+ + \cancel{OH^-} \rightleftharpoons NH_3(aq) + \cancel{H_2O} & & K_2 = 1/K_{NH_3} \\ \hline NH_4^+ \rightleftharpoons H^+ + NH_3(aq) & & K_3 = K_w \cdot \frac{1}{K_{NH_3}} = 5,6 \times 10^{-10} \end{array}$$

6.2 Equilibrio y termodinámica

La constante de equilibrio está directamente relacionada con la termodinámica de una reacción química. El calor absorbido o liberado por una reacción (*entalpía*) y el grado de desorden de los reactivos y productos (*entropía*) contribuyen independientemente al grado en que está favorecida o desfavorecida una reacción.

Entalpía

El **cambio de entalpía**, ΔH, de una reacción es el calor absorbido o liberado cuando tiene lugar la reacción a una presión aplicada constante.[3] El *cambio de entalpía estándar*, $\Delta H°$, es el calor absorbido cuando todos los reactivos y productos están en su estado estándar.†



$$HCl(g) \rightleftharpoons H^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad \Delta H° = -74,85 \text{ kJ/mol a 25 °C} \qquad (6.3)$$

$\Delta H = (+)$

Si se absorbe calor, el proceso es endotérmico.

$\Delta H = (-)$

Si se libera calor, es exotérmico.

El signo negativo de $\Delta H°$ indica que se libera calor en la reacción 6.3, o sea la disolución se calienta. En otras reacciones, ΔH es positivo, que significa que se absorbe calor, y consecuentemente, la disolución se enfría durante la reacción. Una reacción que tiene ΔH positivo se dice que es **endotérmica**. Si ΔH es negativo la reacción es **exotérmica**.

† La definición de estado estándar es tan sutil que escapa del alcance de este texto. En la reacción 6.3, el estado estándar de H^+ o Cl^- es el estado hipotético en el que cada uno de estos iones se encuentra en una concentración de 1 M, pero se comporta como si la disolución fuera infinitamente diluida. Es decir, la concentración estándar es 1 M, pero el comportamiento estándar es el que se observaría en una disolución muy diluida en la que cada ion no se viera afectado por los iones de su entorno.

$\Delta S = (+)$

Los productos están más desordenados que los reactivos.

$\Delta S = (-)$

Los productos están menos desordenados que los reactivos.

Entropía

La **entropía,** *S*, de una sustancia, definida de forma cualitativa, es una medida de su «desorden»,. Cuanto mayor es el desorden, mayor es la entropía. En general, un gas está más desordenado (tiene más entropía) que un líquido, que a su vez está más desordenado que un sólido. Los iones en una disolución normalmente están más desordenados que en una de sus sales sólidas:



$$KCl(s) \rightleftharpoons K^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad \Delta S^\circ = +76{,}4\ J/(K\cdot mol)\ a\ 25\ °C \qquad (6.4)$$

ΔS° es el cambio de entropía (entropía de los productos menos entropía de los reactivos) cuando todas las especies están en sus estados estándar. El valor positivo de ΔS° indica que un mol de K^+(aq) más un mol de Cl^-(aq) están más desordenados que un mol de KCl(s) separado del disolvente agua. La reacción 6.3 tiene un $\Delta S^\circ = -130{,}4$ J/(K · mol) a 25 °C. Los iones acuosos están menos desordenados que el HCl gaseoso separado del disolvente agua.

Energía libre

Los sistemas a temperatura y presión constantes, que son las condiciones habituales en un laboratorio, tienen tendencia a una menor entalpía y mayor entropía. Una reacción química tiende a formar productos con un valor *negativo* de ΔH (calor liberado), o un valor *positivo* de ΔS (más desorden), o ambos. Cuando ΔH es negativo y ΔS es positivo, la reacción está claramente favorecida. Cuando ΔH es positivo y ΔS es negativo, la reacción está claramente desfavorecida.

Cuando tanto ΔH como ΔS son positivos o negativos, ¿qué es lo que decide si la reacción está o no favorecida? El cambio de **energía libre de Gibbs**, ΔG, es el árbitro entre las tendencias opuestas de ΔH y ΔS. A temperatura constante,

Energía libre: $$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (6.5)$$

La ecuación 6.5 combina los efectos de entropía y entalpía. *Una reacción está favorecida si* ΔG es negativa.

En la disociación de HCl (reacción 6.3), si todas las especies están en su estado estándar, ΔH° favorece la reacción y ΔS° la desfavorece. Para hallar el efecto neto, se debe evaluar ΔG°.

Hay que tener presente que 25,00 °C = 298,15 K.

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \\ &= (-74{,}85 \times 10^3\ J/mol) - (298{,}15\ K)(-130{,}4\ J/K\cdot mol) \\ &= -35{,}97\ kJ/mol\end{aligned}$$

Puesto que ΔG° es negativo, la reacción está favorecida si todas las especies están en su estado estándar. En este caso la influencia favorable de ΔH° es mayor que la influencia desfavorable de ΔS°.

La razón de tratar la energía libre es para relacionar la constante de equilibrio de una reacción química con la energética (ΔH° y ΔS°) de la reacción. La constante de equilibrio depende de ΔG° de la forma siguiente:

Cuestión a resolver Comprobar que si $\Delta G^\circ < 0$, $K > 1$.

Energía libre y equilibrio: $$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} \qquad (6.6)$$

donde *R* es la constante de los gases [= 8,314 472 J/(K·mol)] y *T* es la temperatura en kelvins. Cuanto más negativo es el valor de ΔG°, mayor es la constante de equilibrio. Para la reacción 6.3,

$$K = e^{-(-35{,}97 \times 10^3\ J/mol)/[8{,}314\,472\ J/(K\cdot mol)](298{,}15\ K)} = 2{,}00 \times 10^6$$

$\Delta G = (+)$

La reacción no está favorecida

$\Delta G = (-)$

La reacción está favorecida

Puesto que la constante de equilibrio es grande, HCl(g) es muy soluble en agua, y está casi completamente ionizado en H^+ y Cl^- cuando se disuelve.

Resumiendo, una reacción química está favorecida por la liberación de calor ($\Delta H < 0$) y por aumento de desorden ($\Delta S > 0$). ΔG tiene en cuenta ambos efectos para determinar si

la reacción está o no favorecida. Decimos que una reacción es *espontánea* si $\Delta G°$ es negativo o, lo que es equivalente, si $K > 1$. La reacción no es espontánea si $\Delta G°$ es positivo ($K < 1$). Se debe saber calcular K a partir de $\Delta G°$ y viceversa.

El principio de Le Châtelier

Supongamos que se somete un sistema, que se encuentra en equilibrio, a un cambio que perturba el sistema. El **principio de Le Châtelier** afirma que la dirección por la que el sistema vuelve al equilibrio es aquella que tiende a contrarrestar parcialmente el cambio.[4]

Para ver lo que significa esta afirmación, veamos lo que ocurre si intentamos cambiar la concentración de una de las especies de la reacción:



$$\underset{\text{Bromato}}{BrO_3^-} + \underset{\text{Cromo(III)}}{2Cr^{3+}} + 4H_2O \rightleftharpoons Br^- + \underset{\text{Dicromato}}{Cr_2O_7^{2-}} + 8H^+ \qquad \textbf{(6.7)}$$

cuya constante de equilibrio es

$$K = \frac{[Br^-][Cr_2O_7^{2-}][H^+]^8}{[BrO_3^-][Cr^{3+}]^2} = 1 \times 10^{11} \text{ a } 25\ °C$$

Como se ve, se omite H_2O en la K, porque es el disolvente.

En un estado determinado de equilibrio de este sistema existen las siguientes concentraciones:

$$[H^+] = 5{,}0\ M \qquad [Cr_2O_7^{2-}] = 0{,}10\ M \qquad [Cr^{3+}] = 0{,}003\ 0\ M$$
$$[Br^-] = 1{,}0\ M \qquad [BrO_3^-] = 0{,}043\ M$$

Supongamos que se perturba el equilibrio añadiendo dicromato a la disolución, aumentando la concentración de $[Cr_2O_7^{2-}]$ desde 0,10 a 0,20 M. ¿En qué dirección se desplazará la reacción para alcanzar el equilibrio?

Según el principio de Le Châtelier, la reacción transcurrirá hacia la izquierda para compensar parcialmente el aumento de dicromato, que aparece a la derecha de la reacción 6.7. Podemos verificar esto algebraicamente escribiendo el **cociente de reacción,** Q, que tiene la misma forma que la constante de equilibrio. La única diferencia es que Q se calcula con las concentraciones reales, cualesquiera que sean, aun cuando la disolución no esté en equilibrio. Cuando el sistema alcanza el equilibrio, $Q = K$. Para la reacción 6.7

El cociente de reacción tiene la misma forma que la constante de equilibrio, pero en general las concentraciones no son las concentraciones de equilibrio.

$$Q = \frac{(1{,}0)(0{,}20)(5{,}0)^8}{(0{,}043)(0{,}003\ 0)^2} = 2 \times 10^{11} > K$$

Dado que $Q > K$, la reacción debe ir hacia la izquierda para disminuir el numerador y aumentar el denominador hasta que $Q = K$.

Si $Q < K$, la reacción debe transcurrir hacia la derecha para alcanzar el equilibrio. Si $Q > K$ la reacción debe transcurrir hacia la izquierda para alcanzar el equilibrio.

1. Si la reacción está en equilibrio y se añaden productos (o se quitan reactivos), la reacción se desplaza a la izquierda.
2. Si la reacción está en equilibrio y se añaden reactivos (o se quitan productos), la reacción se desplaza a la derecha.

Cuando la temperatura de un sistema cambia, también lo hace la constante de equilibrio. Se pueden combinar las ecuaciones 6.5 y 6.6 para predecir el efecto de la temperatura en la K.

$$\begin{aligned} K &= e^{-\Delta G°/RT} = e^{-(\Delta H° - T\Delta S°)/RT} \\ &= e^{(-\Delta H°/RT + \Delta S°/R)} \\ &= e^{-\Delta H°/RT} \cdot e^{\Delta S°/R} \end{aligned} \qquad \textbf{(6.8)}$$

El término $e^{\Delta S°/R}$ es independiente de T. El término $e^{-\Delta H°/RT}$ aumenta al aumentar T si $\Delta H° > 0$, y disminuye si $\Delta H° < 0$. Por consiguiente

1. La constante de equilibrio de una reacción endotérmica ($\Delta H° > 0$) aumenta si aumenta la temperatura.
2. La constante de equilibrio de una reacción exotérmica ($\Delta H° < 0$) disminuye si la temperatura aumenta.

El calor se puede tratar como si fuese un reactivo en una reacción endotérmica, y un producto en una reacción exotérmica.

Estas afirmaciones se pueden entender en términos del principio de Le Châtelier como sigue. Consideremos una reacción endotérmica:



$$\text{calor} + \text{reactivos} \rightleftharpoons \text{productos}$$

Si T aumenta, se añade calor al sistema. Por tanto, la reacción se desplazará a la derecha para compensar parcialmente este cambio.[5]

Al resolver problemas de equilibrio, hacemos predicciones *termodinámicas*, no *cinéticas.* Calculamos lo que debe sucederle a un sistema para alcanzar el equilibrio, pero no cuánto tiempo tarda en alcanzarlo. Algunas reacciones se completan en un instante; mientras que otras no lo alcanzarán en un millón de años. Por ejemplo, un cartucho de dinamita sigue indefinidamente estable, hasta que una chispa desencadena una descomposición explosiva instantánea. La magnitud de una constante de equilibrio no indica nada sobre la velocidad (la cinética) de la reacción. Una constante grande de equilibrio no implica que la reacción sea rápida.

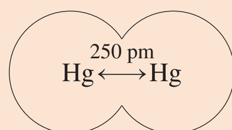
6.3 Producto de solubilidad

En el producto de solubilidad se omite el sólido pero porque su concentración no varía.

¿Para qué interesa la solubilidad? De momento, interesa para entender las valoraciones de precipitación del capítulo 7, las células electroquímicas de referencia del capítulo 15 y el análisis gravimétrico del capítulo 27. Los peces en la parte baja del río Potomac (como se indica al principio de este capítulo) pueden vivir sólo porque el CO_2 aumenta la solubilidad del $CaCO_3$(s), aportando bicarbonato al río, con lo que se neutraliza la acidez de los lixiviados de la mina.

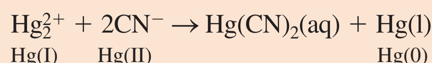
El **producto de solubilidad** es la constante de equilibrio de la reacción de disolución un sólido salino, que origina que sus iones pasen a la disolución. Se omite el sólido en la constante de equilibrio porque se encuentra en su estado estándar. En el apéndice F se da una lista de productos de solubilidad.

El *ion mercurioso*, Hg_2^{2+}, es un *dímero*, que significa que consta de dos unidades idénticas unidas:



$[Hg{-}Hg]^{2+}$
Estado de oxidación del Mercurio +1

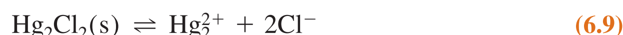
Los iones OH^-, el S^{2-} y CN^- estabilizan al mercurio (II), convirtiendo al Hg(I) en Hg(0) y Hg(II):



$$\underset{\text{Hg(I)}}{Hg_2^{2+}} + \underset{\text{Hg(II)}}{2CN^-} \rightarrow Hg(CN)_2(aq) + \underset{\text{Hg(0)}}{Hg(l)}$$

La **desproporción** (o dismutación) es el proceso por el que un elemento es un estado intermedio de oxidación se transforma en el estado superior e inferior del mismo elemento.

Como ejemplo, consideremos la disolución en agua del cloruro de mercurio(I) (Hg_2Cl_2, también llamado cloruro mercurioso). La reacción es



$$Hg_2Cl_2(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2Cl^- \qquad \textbf{(6.9)}$$

cuyo producto de solubilidad, K_{ps} es

$$K_{ps} = [Hg_2^{2+}][Cl^-]^2 = 1{,}2 \times 10^{-18}$$

Se dice que una disolución que contiene sólido no disuelto en exceso está **saturada** del sólido. La disolución contiene todo el sólido que puede ser disuelto en esas condiciones. ¿Cuál es la concentración de Hg_2^{2+} en una disolución saturada de Hg_2Cl_2?

La reacción 6.9 produce dos iones Cl^- por cada ion Hg_2^{2+}. Si la concentración de Hg_2^{2+} es x, la concentración de Cl^- disuelto debe ser $2x$:

	$Hg_2Cl_2(s)$	$\rightleftharpoons$	Hg_2^{2+}	+	$2Cl^-$
Concentración inicial	sólido		0		0
Concentración final	sólido		x		$2x$

Introduciendo estas concentraciones en el producto de solubilidad resulta

$$[Hg_2^{2+}][Cl^-]^2 = (x)(2x)^2 = 1{,}2 \times 10^{-18}$$

$$4x^3 = 1{,}2 \times 10^{-18} \quad \Rightarrow \quad x = \left(\frac{1{,}2 \times 10^{-18}}{4}\right)^{1/3} = 6{,}7 \times 10^{-7}\ \text{M}$$

Para hallar la raíz cúbica de un número con la calculadora, elevar el número a la potencia 0,333 333 33…

La concentración de Hg_2^{2+} calculada es $6{,}7 \times 10^{-7}$ M, y la concentración de Cl^- es $(2)(6{,}7 \times 10^{-7}) = 13{,}4 \times 10^{-7}$ M.

El significado físico del producto de solubilidad es éste: si se deja una disolución acuosa en contacto con un exceso de Hg_2Cl_2, se disolverá sólido hasta que se cumpla $[Hg_2^{2+}][Cl^-]^2 = K_{ps}$. A partir de ese momento, la cantidad de sólido sin disolver permanece constante. A menos que haya sólido en exceso, no hay garantía de que se cumpla $[Hg_2^{2+}][Cl^-]^2 = K_{ps}$. Si Hg_2^{2+} y Cl^- se mezclan (con los contraiones apropiados) de tal manera que el producto $[Hg_2^{2+}][Cl^-]^2$ supere a K_{ps} precipitará Hg_2Cl_2.

El producto de solubilidad no nos indica todo lo que ocurre cuando se disuelve una sal. La concentración de las especies *no disociadas* puede ser tan grande como la de los iones disociados. Es decir, la sal MX(s) puede dar MX(aq) junto con M^+(aq) y X^-(aq). En una disolución saturada de $CaSO_4$, por ejemplo, la concentración total de Ca es 15-19 mM,[6] pero la concentración de Ca^{2+} sólo es 9 mM.

La especie MX(aq) se llama un *par iónico*. Un par de iones fuertemente enlazados, M^+X^-, se comporta como una única partícula en disolución. El recuadro 8.1 trata de los pares iónicos.

6.4 Efecto del ion común

Modifiquemos ahora el problema un poco, añadiendo una segunda fuente de Cl^-. ¿Cuál será la concentración de $Hg_2{}^{2+}$ en una disolución de NaCl 0,030 M saturada de Hg_2Cl_2? La tabla de concentraciones ahora queda así

	$Hg_2Cl_2(s)$	$\rightleftharpoons$	$[Hg_2^{2+}]$	+	$2Cl^-$
Concentración inicial	sólido		0		0,030
Concentración final	sólido		x		$2x + 0,030$

La concentración inicial de Cl^- es la del cloruro sódico, que se disocia completamente en Na^+ y Cl^-. A la concentración final de Cl contribuyen el NaCl y el Hg_2Cl_2.

La ecuación adecuada de solubilidad es

$$[Hg_2^{2+}][Cl^-]^2 = (x)(2x + 0,030)^2 = K_{ps} \qquad \textbf{(6.10)}$$

Pero pensemos en la magnitud de x. En el ejemplo anterior, $x = 6,7 \times 10^{-7}$ M, que es un valor francamente pequeño comparado con 0,030 M. En el ejemplo actual, el principio de Le Châtelier nos dice que x será incluso menor que $6,7 \times 10^{-7}$ M. La adición de un producto (Cl^- en este caso) a la reacción 6.9 la desplaza hacia la izquierda. En presencia de una segunda fuente de Cl^- se disolverá menos Hg_2^{2+} del que lo haría si no la hubiera.

Esta aplicación del principio de Le Châtelier se llama el **efecto del ion común.** *Una sal será menos soluble si existe ya en la disolución alguno de sus propios iones.*

Efecto del ion común: Una sal es menos soluble si en la disolución ya hay alguno de sus iones.

Volviendo a la ecuación 6.10, es de esperar que $2x << 0,030$. Como primera aproximación, ignoramos $2x$ frente a 0,030, con lo que la ecuación se simplifica a

$$(x)(0,030)^2 = K_{ps} = 1,2 \times 10^{-18}$$
$$x = 1,3 \times 10^{-15}$$

Ya que $2x = 2,6 \times 10^{-15}$ es mucho menor que 0,030, estuvo claramente justificado despreciar $2x$ para resolver el problema. La respuesta ilustra también el efecto del ion común. En ausencia de Cl^-, la solubilidad de Hg_2^{2+} era $6,7 \times 10^{-7}$ M. En presencia de Cl^- 0,030 M, la solubilidad de Hg_2^{2+} se reduce a $1,3 \times 10^{-15}$ M. La demostración 6.1 ilustra el efecto del ion común.[7]

Es importante confirmar al final de los cálculos que la aproximación $2x << 0,030$ es válida. El recuadro 6.1 trata de las aproximaciones.

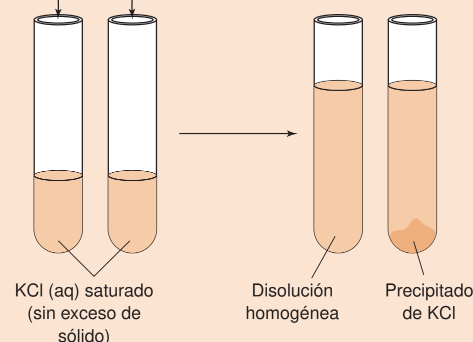
Demostración 6.1 Efecto del ion común[8]

Llenar dos tubos de ensayo grandes aproximadamente en una tercera parte de su volumen con disolución saturada de KCl, sin exceso de sólido. La solubilidad del KCl es 3,7 M, o sea que el producto de solubilidad (ignorando los efectos de la actividad, de los que se hablará más tarde) es

$$K_{ps} \approx [K^+][Cl^-] = (3,7)(3,7) = 13,7$$

A continuación se añade un volumen igual de HCl 6 M a uno de los tubos, y de 12 M a otro. Aun cuando se añade en cada caso un mismo ion, Cl^-, sólo precipita KCl en uno de los tubos.

Para comprender lo que se observa, calcular las concentraciones de K^+ y Cl^- en cada uno de los tubos después de añadir HCl. Luego, calcular el cociente de reacción, $Q = [K^+]\,[Cl^-]$ para cada tubo. Explicar las observaciones hechas.



Recuadro 6.1 La lógica de las aproximaciones

Muchos de los problemas reales en Química (y otras ciencias) son difíciles de resolver sin hacer aproximaciones juiciosas. Por ejemplo, para resolver la ecuación

$$(x)(2x + 0{,}030)^2 = 1{,}2 \times 10^{-18}$$

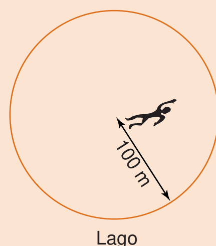
se puede usar la aproximación $2x << 0{,}030$, y resolver la siguiente ecuación, mucho más sencilla:

$$(x)(0{,}030)^2 = 1{,}2 \times 10^{-18}$$

Pero, ¿cómo se puede estar seguro de que nuestra solución responde al problema propuesto?

Siempre que se usa una aproximación, se debe suponer que la aproximación es cierta. *Si la suposición es cierta, no originará ninguna contradicción. Pero si es falsa, llevará a alguna contradicción.* De hecho, una suposición se puede comprobar utilizándola, y viendo si es cierto o no lo que se ha hecho.

Se puede objetar a este razonamiento diciendo: «¿cómo se puede comprobar la veracidad de una suposición utilizando la propia suposición?» Supongamos que deseamos comprobar la afirmación «Una persona puede nadar 100 metros». Para ver si la afirmación es verdadera, se puede suponer que sí lo es. Si esa persona puede nadar 100 metros, se le puede dejar en medio de un lago de radio de 100 metros, y ver si puede llegar hasta la orilla. Si llega a la orilla, el supuesto era correcto, y no hay contradicción alguna. Si no lo hace, sí que hay una contradicción. El supuesto fue falso. Hay sólo dos posibilidades: o el supuesto es correcto, y su uso también es correcto, o al revés, el supuesto es falso y su uso es incorrecto.



Ejemplo 1. $(x)(3x + 0{,}01)^3 = 10^{-12}$
$(x)(0{,}01)^3 = 10^{-12}$ (suponiendo que $3x << 0{,}01$)
$x = 10^{-12}/(0{,}01)^3 = 10^{-6}$
No hay contradicción: $3x = 3 \times 10^{-6} << 0{,}01$.
El supuesto es verdadero.

Ejemplo 2. $(x)(3x + 0{,}01)^3 = 10^{-8}$
$(x)(0{,}01)^3 = 10^{-8}$ (suponiendo que $3x << 0{,}01$)
$x = 10^{-8}/(0{,}01)^3 = 0{,}01$
Hay contradicción: $3x = 0{,}03 > 0{,}01$.
El supuesto es falso.

En el ejemplo 2, el supuesto lleva a una contradicción, por lo tanto el supuesto no puede ser correcto. Cuando esto ocurre, se debe resolver la ecuación de orden cuatro $x(3x + 0{,}01)^3 = 10^{-8}$.

Se puede intentar resolver esta ecuación, pero son más fáciles los métodos aproximados, especialmente usando una hoja de cálculo como la propuesta para el problema 6.22. Para la ecuación $x(3x + 0{,}01)^3 = 10^{-8}$, un procedimiento rápido es por tanteo. La primera aproximación $x = 0{,}01$ se deduce del primer supuesto (incorrecto) de que $3x << 0{,}01$, hecho en el ejemplo 2.

Aproximación	$x(3x + 0{,}01)^3$	
$x = 0{,}01$	64×10^{-8}	(demasiado grande)
$x = 0{,}005$	$7{,}8 \times 10^{-8}$	(demasiado grande)
$x = 0{,}002$	$0{,}82 \times 10^{-8}$	(demasiado pequeño)
$x = 0{,}0024$	$1{,}22 \times 10^{-8}$	(demasiado grande)
$x = 0{,}0022$	$1{,}006 \times 10^{-8}$	(demasiado grande)
$x = 0{,}00218$	$0{,}986 \times 10^{-8}$	(demasiado pequeño)
$x = 0{,}00219$	$0{,}996 \times 10^{-8}$	(el mejor valor de x de 3 cifras)

Ejemplo 3. $(x)(3x + 0{,}01)^3 = 10^{-9}$
$(x)(0{,}01)^3 = 10^{-9}$ (suponiendo $3x << 0{,}01$)
$x = 10^{-9}/(0{,}01)^3 = 10^{-3}$

En este caso $3x = 0{,}003$. Este valor es menor que 0,01, pero no mucho menor. Suponerlo o no adecuado depende de lo que pretendamos. Si se necesita un resultado exacto dentro de un factor de 2, la aproximación es aceptable. Si se necesita una exactitud del 1%, la aproximación no es adecuada. La respuesta correcta es $6{,}059 \times 10^{-4}$.

¿Cuál es la concentración máxima de Cl^- en equilibrio de una disolución para que $[Hg_2^{2+}]$ se mantenga *fija* en $1{,}0 \times 10^{-9}$ M? Nuestra tabla de concentraciones aparece ahora así.

	$Hg_2Cl_2(s)$	$\rightleftharpoons$	Hg_2^{2+}	+	$2Cl^-$
Concentración inicial	0		$1{,}0 \times 10^{-9}$		0
Concentración final	sólido		$1{,}0 \times 10^{-9}$		x

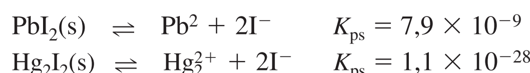
$[Hg_2^{2+}]$ no es x en este ejemplo, y por tanto no se puede decir $[Cl^-] = 2x$. El problema se resuelve sustituyendo los valores de cada concentración en el producto de solubilidad:

$$[Hg_2^{2+}][Cl^-]^2 = K_{ps}$$
$$(1{,}0 \times 10^{-9})(x)^2 = 1{,}2 \times 10^{-18}$$
$$x = [Cl^-] = 3{,}5 \times 10^{-5}\ M$$

Si $[Hg_2^{2+}]$ se fija en $1{,}0 \times 10^{-9}$ M, la concentración máxima de Cl^- es $3{,}5 \times 10^{-5}$ M.

6.5 Separación por precipitación

Las reacciones de precipitación se usan a veces para separar iones entre sí.[9] Por ejemplo, consideremos una disolución que contiene Pb(II) (Pb^{2+}) y Hg(I) (Hg^+), ambos a una concentración 0,010 M. Los dos forman yoduros insolubles (figura 6.1), pero el yoduro de mercurio(I) es considerablemente menos soluble, como lo indica su pequeño valor de K_{ps}



$$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^2 + 2I^- \qquad K_{ps} = 7{,}9 \times 10^{-9}$$
$$Hg_2I_2(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2I^- \qquad K_{ps} = 1{,}1 \times 10^{-28}$$

Sólo se puede decir que una K_{ps}, menor implica una menor solubilidad del Hg_2I_2, porque las estequiometrías de las dos reacciones son iguales. Si son distintas, ya no es cierto que una menor K_{ps} implica una menor solubilidad.

¿Es posible separar *completamente* Pb^{2+} de Hg^+, precipitando selectivamente este último con yoduro?.

«Completo» puede significar lo que se concrete en cada caso. Puede interesar, por ejemplo, disminuir la concentración de $[Hg_2^{2+}]$ a 0,010 % de su valor inicial (0,010% de 0,010 M = $1{,}0 \times 10^{-6}$ M) sin que precipite el Pb^{2+}. El experimento es el siguiente: se añade suficiente I^- para precipitar el 99,990% de Hg_2^{2+} si todo el I^- reacciona con él y nada reacciona con Pb^{2+}. Para ver si precipitará algo de Pb^{2+}, es necesario conocer cuánto I^- está en la disolución en equilibrio con el $Hg_2I_2(s)$ precipitado más la concentración de Hg_2^{2+} $1{,}0 \times 10^{-6}$ M que no reacciona:

	$Hg_2I_2(s)$	$\rightleftharpoons$	Hg_2^{2+}	+	$2I^-$
Concentración inicial	0		0,010		0
Concentración final	sólido		$1{,}0 \times 10^{-6}$		x

$$[Hg_2^{2+}][I^-]^2 = K_{ps}$$
$$(1{,}0 \times 10^{-6})(x)^2 = 1{,}1 \times 10^{-28}$$
$$x = [I^-] = 1{,}0 \times 10^{-11}$$

¿Precipitará esta concentración de I^- al Pb^{2+} 0,010 M? Para contestar a esta pregunta hay que ver si se sobrepasa el producto de solubilidad del PbI_2.

$$Q = [Pb^{2+}][I^-]^2 = (0{,}010)(1{,}0 \times 10^{-11})^2$$
$$= 1{,}0 \times 10^{-24} < K_{ps}(\text{para } PbI_2)$$

El cociente de reacción, Q, es $1{,}0 \times 10^{-24}$, *que es menor que* K_{ps} ($= 7{,}9 \times 10^{-9}$) del PbI_2. Por consiguiente, el Pb^{2+} no precipitará, y es posible una separación «completa» de Pb^{2+} y Hg_2^{2+}. Predecimos, pues, que añadiendo I^- a una disolución de Pb^{2+} y Hg_2^{2+} precipitará prácticamente todo el Hg(I) antes de que precipite el Pb(II).

No todo es tan fácil. Acabamos de hacer una predicción termodinámica. Si el sistema llega al equilibrio, conseguiremos la separación deseada. Sin embargo, en ocasiones, una sustancia coprecipita con la otra. Por ejemplo, algo de Pb^{2+} puede adsorberse en la superficie de los cristales de Hg_2I_2, o puede ocupar posiciones dentro del cristal. (En una **coprecipitación**, una sustancia cuya solubilidad no se ha sobrepasado, precipita junto con otra cuya solubilidad sí se ha sobrepasado). Nuestros cálculos dicen que vale la pena intentar la separación. Sin embargo, *sólo la experiencia puede decirnos si la separación realmente es posible.* En el siguiente capítulo estudiamos un caso en que es posible llevar a cabo dos reacciones consecutivas de precipitación para analizar una mezcla de iones haluro (Cl^- y I^-).



Figura 6.1 Cuando se mezcla una disolución incolora de nitrato de plomo ($Pb(NO_3)_2$) con una disolución también incolora de yoduro potásico (KI), precipita el yoduro de plomo(II) (PbI_2), que es un sólido amarillo. [Fotografia de Chip Clark.]

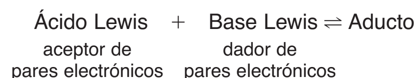
Pregunta Se desea saber si coprecipita una pequeña cantidad de Pb^{2+} con Hg_2I_2, ¿se debería medir la concentración de Pb^{2+} en las aguas madres (la disolución) o el Pb^{2+} en el precipitado? ¿Qué medida es más sensible? Con la palabra «sensible» queremos decir que es capaz de detectar la cantidad de plomo más pequeña que haya podido coprecipitar. (*Respuesta:* Se mediría el Pb^{2+} en el precipitado.)

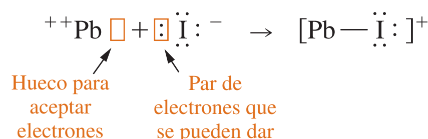
6.6 Formación de complejos

Si un anión X^- precipita un metal M^+, a menudo se observa que una alta concentración de X^- redisuelve el sólido MX(s). Esto se explica postulando la formación de **iones complejos,** tales como MX_2^-, que constan de dos o más iones simples unidos entre sí.

Ácidos y bases de Lewis

En iones complejos, tales como PbI^+, PbI_3^- y PbI_4^{2-} se dice que el yoduro es el *ligando* del plomo. Un **ligando** es todo átomo o grupo de átomos unido a la especie de interés. Se dice que el Pb^{2+} actúa como un *ácido de* Lewis, y que I^- actúa como una *base de* Lewis en estos complejos. Un **ácido de Lewis** acepta un par de electrones de una **base de Lewis**, cuando los dos forman un enlace





El producto de la reacción entre un ácido de Lewis y una base de Lewis se llama *aducto*. El enlace entre un ácido de Lewis y una base de Lewis se llama *dativo* o *covalente coordinado*.

Variación de la solubilidad cuando se forma un ion complejo

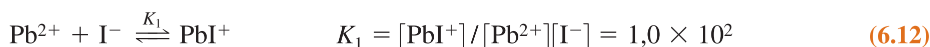
Si Pb^{2+} y I^- reaccionasen sólo formando el sólido PbI_2, la solubilidad de Pb^{2+} sería siempre muy baja en presencia de exceso de I^-



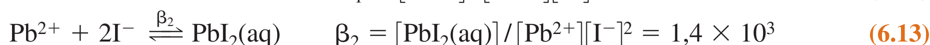
$$PbI_2(s) \overset{K_{ps}}{\rightleftharpoons} Pb^{2+} + 2I^- \qquad K_{ps} = [Pb^{2+}][I^-]^2 = 7{,}9 \times 10^{-9} \qquad \textbf{(6.11)}$$

Lo que se observa, en cambio, es que grandes concentraciones de I^- disuelven el sólido PbI_2. Esto se explica porque se forma una serie de iones complejos

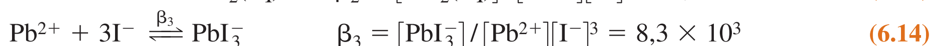
La notación de estas constantes de equilibrio se explica en el recuadro 6.2.



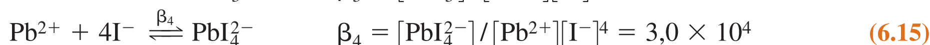
$$Pb^{2+} + I^- \overset{K_1}{\rightleftharpoons} PbI^+ \qquad K_1 = [PbI^+]/[Pb^{2+}][I^-] = 1{,}0 \times 10^2 \qquad \textbf{(6.12)}$$



$$Pb^{2+} + 2I^- \overset{\beta_2}{\rightleftharpoons} PbI_2(aq) \qquad \beta_2 = [PbI_2(aq)]/[Pb^{2+}][I^-]^2 = 1{,}4 \times 10^3 \qquad \textbf{(6.13)}$$



$$Pb^{2+} + 3I^- \overset{\beta_3}{\rightleftharpoons} PbI_3^- \qquad \beta_3 = [PbI_3^-]/[Pb^{2+}][I^-]^3 = 8{,}3 \times 10^3 \qquad \textbf{(6.14)}$$



$$Pb^{2+} + 4I^- \overset{\beta_4}{\rightleftharpoons} PbI_4^{2-} \qquad \beta_4 = [PbI_4^{2-}]/[Pb^{2+}][I^-]^4 = 3{,}0 \times 10^4 \qquad \textbf{(6.15)}$$

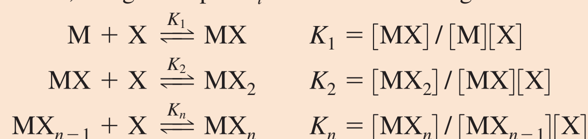
La especie PbI_2 (aq) de la reacción 6.13 es PbI_2 *disuelto*, que contiene dos átomos de I^- unidos al átomo de Pb^{2+}. La reacción 6.13 *no* es la inversa de la reacción 6.11, que incluye el sólido PbI_2.

A bajas concentraciones de I^-, la solubilidad del plomo la determina la precipitación del PbI_2 (s). Sin embargo, a altas concentraciones de I^-, las reacciones 6.12 a 6.15 están desplazadas a la derecha (principio de Le Châtelier), y la concentración total del plomo disuelto es mucho mayor que la del Pb^{2+} solo (figura 6.2).

La característica más útil del equilibrio químico es que *todas las condiciones de equilibrio se satisfacen a la vez.* Si se conoce la concentración de I^-, podemos calcular la concentración de Pb^{2+} sustituyendo este valor en la expresión de la constante de equilibrio de la reacción 6.11, independientemente de si hay otras 0, 4 ó 996 reacciones en las que intervenga el Pb^{2+}. *La concentración de Pb^{2+} que satisface un equilibrio debe satisfacer a todos los demás. Sólo puede haber una única concentración de Pb^{2+} en la disolución.*

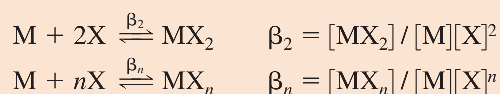
Recuadro 6.2 Notación de las constantes de formación

Las *constantes de formación* son las constantes de equilibrio de formación de iones complejos. Las **constantes de formación sucesivas**, designadas por K_i se definen como sigue:



$$M + X \overset{K_1}{\rightleftharpoons} MX \qquad K_1 = [MX]/[M][X]$$
$$MX + X \overset{K_2}{\rightleftharpoons} MX_2 \qquad K_2 = [MX_2]/[MX][X]$$
$$MX_{n-1} + X \overset{K_n}{\rightleftharpoons} MX_n \qquad K_n = [MX_n]/[MX_{n-1}][X]$$

Las **constantes de formación globales** o **acumulativas** se designan con β_i:



$$M + 2X \overset{\beta_2}{\rightleftharpoons} MX_2 \qquad \beta_2 = [MX_2]/[M][X]^2$$
$$M + nX \overset{\beta_n}{\rightleftharpoons} MX_n \qquad \beta_n = [MX_n]/[M][X]^n$$

Una relación útil es que $\beta_n = K_1K_2\cdots K_n$.

Ejemplo Influencia de I^- en la solubilidad de Pb^{2+}

Hallar la concentración de PbI^+, $PbI_2(aq)$ PbI_3^- y PbI_4^{2-} en una disolución saturada de $PbI_2(s)$, y que contiene I^- disuelto en una concentración de ***a***) 0,001 0 M y ***b***) 1,0 M.

SOLUCIÓN ***a***) A partir del K_{ps} de la reacción 6.11, se calcula

$$[Pb^{2+}] = K_{ps}/[I^-]^2 = 7,9 \times 10^{-3} \text{ M}$$

supuesto $[I^-] = 0,001\,0$ M. De las ecuaciones 6.12 a 6.15 se deducen las concentraciones de las otras especies que contienen plomo.

$$[PbI^+] = K_1[Pb^{2+}][I^-] = (1,0 \times 10^2)(7,9 \times 10^{-3})(1,0 \times 10^{-3})$$
$$= 7,9 \times 10^{-4} \text{ M}$$
$$[PbI_2(aq)] = \beta_2[Pb^{2+}][I^-]^2 = 1,1 \times 10^{-5} \text{ M}$$
$$[PbI_3^-] = \beta_3[Pb^{2+}][I^-]^3 = 6,6 \times 10^{-8} \text{ M}$$
$$[Pb_4^{2-}] = \beta_4[Pb^{2+}][I^-]^4 = 2,4 \times 10^{-10} \text{ M}$$

b) Si $[I^-] = 1,0$ M, de forma análoga, las concentraciones resultan ser

$$[Pb^{2+}] = 7,9 \times 10^{-9} \text{ M} \qquad [PbI_3^-] = 6,6 \times 10^{-5} \text{ M}$$
$$[PbI^+] = 7,9 \times 10^{-7} \text{ M} \qquad [PbI_4^{2-}] = 2,4 \times 10^{-4} \text{ M}$$
$$[PbI_2(aq)] = 1,1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

La concentración total del plomo disuelto en el ejemplo anterior es

$$[Pb]_{total} = [Pb^{2+}] + [PbI^+] + [PbI_2(aq)] + [PbI_3^-] + [PbI_4^{2-}]$$

Si $[I^-] = 10^{-3}$ M, $[Pb]_{total}$ es $8,7 \times 10^{-3}$ M, y de este total el 91% es Pb^{2+}. A medida que $[I^-]$ aumenta, $[Pb]_{total}$ disminuye por efecto del ion común, de acuerdo con la ecuación 6.11. Sin embargo, a una $[I^-]$ suficientemente alta, prevalece la formación de complejos, y la $[Pb]_{total}$ aumenta (figura 6.2). Cuando $[I^-]$ es igual a 1,0 M, $[Pb]_{total}$ es igual a $3,2 \times 10^{-4}$ M, el 76% del cual es PbI_4^{2-}.

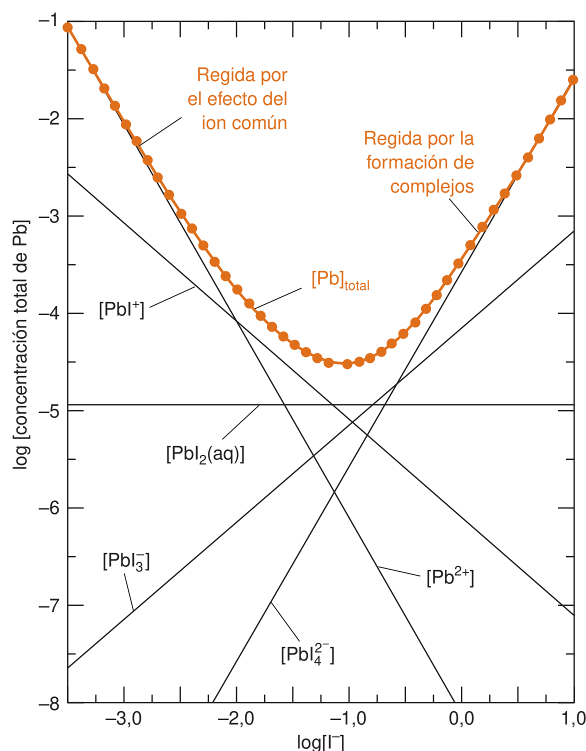


Figura 6.2 Solubilidad total del plomo(II) (curva con círculos), y solubilidades de las especies individuales (líneas rectas) en función de la concentración del yoduro libre. A la izquierda del mínimo, $[Pb]_{total}$ está regido por el producto de solubilidad del $PbI_2(s)$. A medida que aumenta $[I^-]$, disminuye $[Pb]_{total}$ a causa del efecto del ion común. A valores altos de $[I^-]$, el $PbI_2(s)$ se redisuelve, porque reacciona con I^- para formar iones complejos solubles, como el PbI_4^{2-}. Observe que las escalas son logarítmicas.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	Hoja de cálculo para la formación de complejos y generar la figura 6.2.								
2									
3	Kps =	Log[I-]	[I-]	[Pb]	[Pb1]	[Pb2]	[Pb3]	[Pb4]	Pb(total)
4	7,9E-09	–3	0,001	7,90E-03	7,90E-04	1,11E-05	6,56E-08	2,37E-10	8,70E-03
5	K1 =	–2	0,01	7,90E-05	7,90E-05	1,11E-05	6,56E-07	2,37E-08	1,70E-04
6	100	–1	0,1	7,90E-07	7,90E-06	1,11E-05	6,56E-06	2,37E-06	2,87E-05
7	Beta2 =	0	1	7,90E-09	7,90E-07	1,11E-05	6,56E-05	2,37E-14	3,14E-04
8	1400	1	10	7,90E-11	7,90E-08	1,11E-05	6,56E-04	2,37E-02	2,44E-02
9	Beta3 =								
10	8300			log[Pb]	log[Pb1]	log[Pb2]	log[Pb3]	log[Pb4]	log(total)
11	Beta4 =			–2,1024	–3,1024	–4,9562	–7,1833	–9,6253	–2,0604
12	30000			–4,1024	–4,1024	–4,9562	–6,1833	–7,6253	–3,7702
13				–6,1024	–5,1024	–4,9562	–5,1833	–5,6253	–4,5425
14	Celda C4 = 10^B4			–8,1024	–6,1024	–4,9562	–4,1833	–3,6253	–3,5025
15	Celda D4 = $A$4/C4^2			–10,1024	–7,1024	–4,9562	–3,1833	–1,6253	–1,6132
16	Celda E4 = $A$6*D4*C4								
17	Celda F4 = $A$8*D4*C4^2			Celda H4 = $A$12*D4*C4^4			Celda D11 = log10(D4)		
18	Celda G4 = $A$10*D4*C4^3			Celda I4 = D4+E4+F4+G4+H4					

Figura 6.3 Hoja de cálculo utilizada para calcular las concentraciones de la figura 6.2.



Hoja de cálculo para formación de complejos

La figura 6.2 se puede obtener con la hoja de cálculo de la figura 6.3. Las constantes de equilibrio se introducen en la columna A. La columna B contiene la variable independiente, log $[I^-]$. En este ejemplo simplificado, utilizamos valores enteros desde –3 a +1. Para generar la figura 6.2 se necesitan más puntos. Como es habitual, las fórmulas usadas para generar el resto de la tabla figuran al final de la misma.

La concentración $[I^-]$ en la celda C4 se calcula mediante la expresión «=10^B4». Esta expresión significa «elevar 10 a la potencia del log $[I^-]$ que *K* se encuentra en la celda B4». Otro ejemplo es: la concentración de PbI_4^{2-} en la celda H4, que se calcula mediante la expresión «=$A$12*D4*C4^4», que es equivalente a $\beta_4[Pb_{2+}][I^-]^4$. Se utiliza la referencia absoluta $A$12 para la constante de equilibrio β4, porque se requiere todo el tiempo ese valor β4. Los logaritmos de las concentraciones se calculan en la mitad inferior de la tabla. La función de un logaritmo en base 10 es =log10(·).

Las constantes de equilibrio tabuladas normalmente no son «constantes»

Si se consulta la constante de equilibrio de una reacción química en dos libros diferentes, es muy probable que los valores sean diferentes (a veces en un factor de 10 ó más).[10] Esto se debe a que una constante se puede determinar en diferentes condiciones, por diferentes investigadores y hasta utilizando diferentes técnicas.

El efecto de los iones disueltos sobre los equilibrios químicos es el objeto del capítulo 8.

Una causa común de variación en los valores encontrados de *K* es la composición iónica de la disolución. Es importante advertir si *K* está dada para una composición iónica determinada (por ejemplo, en $NaClO_4$ 1 M), o si el valor de *K* ha sido extrapolado a concentración iónica 0. Si se necesita una constante de equilibrio para un trabajo determinado, se debe escoger un valor de *K* medido en las condiciones lo más próximas posibles a las que se va a trabajar. Si el valor de *K* es crítico. Lo mejor es medir *K* en las condiciones precisas de ese experimento.

6.7 Ácidos y bases próticos

Comprender el comportamiento de ácidos y bases es esencial en cualquier rama de la ciencia que tenga algo que ver con la química. En este curso se llevarán a cabo algunos análi-

sis químicos directos de ácidos y bases. Y lo que es más importante, casi siempre se tendrá necesidad de tener en cuenta el efecto del pH en las reacciones analíticas en las que intervienen formación de complejos o procesos de oxidación-reducción.

En medio acuoso, un **ácido** es una sustancia que aumenta la concentración de H_3O^+ (**ion hidronio**) cuando se añade al agua. Al revés, una **base** disminuye la concentración de H_3O^+. Veremos que un descenso de la concentración de H_3O^+ necesariamente requiere un aumento de la concentración de OH^-. Por tanto, una base aumenta la concentración de OH^- en disolución acuosa.

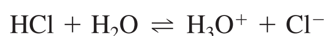
La palabra «prótico» designa a todo proceso químico de transferencia de H^+ de una molécula a otra. La especie H^+ también se llama un *protón,* porque es lo que queda cuando un átomo de hidrógeno pierde su electrón. El ion hidronio, H_3O^+ es una combinación de H^+ con agua. Aunque H_3O^+ es una representación más exacta que H^+ de cómo se encuentra el ion hidrógeno en disolución acuosa, nosotros usaremos indistintamente H_3O^+ y H^+ en este libro.

Ácidos y bases de Brönsted-Lowry

Ácido de Brønsted-Lowry: dador de protones
Base de Brønsted-Lowry: aceptor de protones

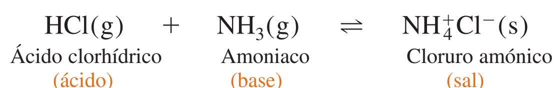
J. N. Brønsted de la Universidad de Copenhagen publicó su definición de ácidos y bases en 1923.

Brönsted y Lowry definieron los *ácidos* como *dadores de protones,* y las *bases* como *aceptores de protones.* El HCl es un ácido (un dador de protones), y aumenta la concentración de H_3O^+ en agua:



$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

La definición de Brönsted-Lowry no requiere que se forme H_3O^+. Esta definición puede extenderse a disolventes no acuosos e incluso a fase gaseosa:



$$\underset{\substack{\text{Ácido clorhídrico}\\ \text{(ácido)}}}{HCl(g)} + \underset{\substack{\text{Amoniaco}\\ \text{(base)}}}{NH_3(g)} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{Cloruro amónico}\\ \text{(sal)}}}{NH_4^+Cl^-(s)}$$

En lo que queda del texto, cuando hablemos de ácidos y bases nos referiremos a ácidos y bases de Brönsted-Lowry

Sales

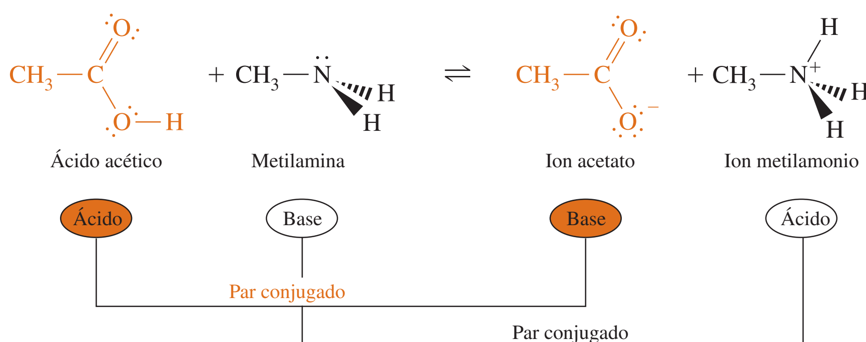
Todo sólido iónico, como el cloruro amónico, se llama **sal**. En un sentido formal una sal se puede considerar el producto de una reacción ácido-base. Cuando un ácido y una base reaccionan, se dice que se **neutralizan** mutuamente. La mayoría de las sales que contienen cationes y aniones con una sola carga positiva o negativa son electrolitos fuertes, es decir, se disocian completamente en sus iones en disoluciones acuosas diluidas. Así, el cloruro amónico en agua da NH_4^+ y Cl^-:



$$NH_4^+Cl^-(s) \rightarrow NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Ácidos y bases conjugados

Los productos de reacción entre un ácido y una base también se definen como ácidos y bases:



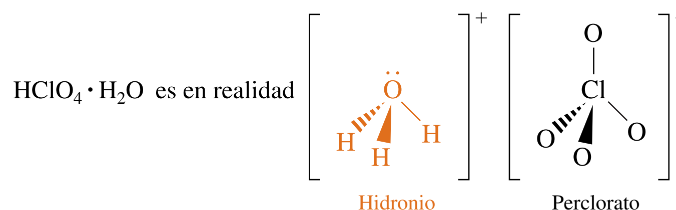
Los ácidos y bases conjugados están relacionados por la ganancia o pérdida de un protón. En estas estructuras, una cuña llena representa un enlace que sale por encima del plano de la página, y una cuña a trazos es un enlace a un átomo que se encuentra detrás de la página.

El acetato es una base, porque puede aceptar un protón y convertirse en ácido acético. El ion metilamonio es un ácido, porque puede dar un protón y convertirse en metilamina. El ácido acético y el ion acetato constituyen **un par ácido-base conjugado**. La metilamina y el ion metilamonio son igualmente un par conjugado. *Los ácidos y bases conjugadas están relacionados entre sí por la pérdida o ganancia de un H^+.*

La naturaleza de H^+ y OH^-

Se escribe H^+ cuando en realidad queremos indicar H_3O^+.

Es cierto que el protón no existe como tal en agua. La fórmula más sencilla encontrada en algunas sales cristalinas es H_3O^+ con una carga positiva. Por ejemplo, los cristales de ácido perclórico monohidrato contienen iones piramidales de hidronio (también llamados *hidroxonio*):



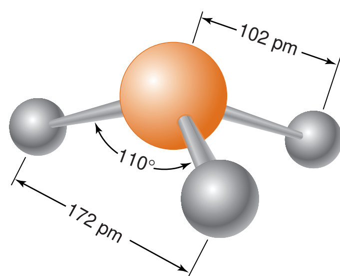
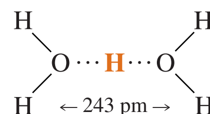


Figura 6.4 Estructura típica del ion hidronio H_3O^+, que se encuentra en muchos cristales.[11] La entalpía del enlace (calor necesario para romper un enlace) O—H en H_3O^+ es 544 kJ/mol, aproximadamente 84 kJ/mol más que la entalpía del enlace O—H en H_2O.

La fórmula $HClO_4 \cdot H_2O$ es una manera de especificar la composición de la sustancia si desconocemos su estructura. Una fórmula más exacta sería $H_3O^+ClO_4^-$.

Las dimensiones medias del catión H_3O^+ en muchos cristales aparecen en la figura 6.4. En disoluciones acuosas, el H_3O^+ está estrechamente unido a 3 moléculas de agua a través de enlaces de H excepcionalmente fuertes (figura 6.5). El catión $H_5O_2^+$ es otra molécula sencilla en la cual dos moléculas de agua comparten un ion hidrógeno.[12]



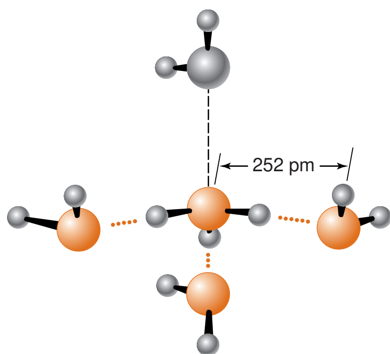
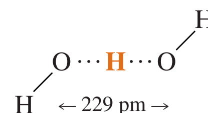


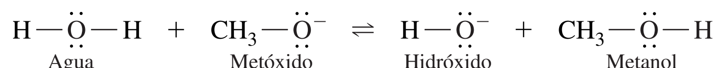
Figura 6.5 Entorno del H_3O^+ acuoso.[11] Existen tres moléculas de agua unidas al H_3O^+ por fuertes enlaces de H (líneas de puntos), y una cuarta molécula de H_2O (arriba) unida por atracción más débil ion-dipolo (línea de trazos). La longitud del puente de H en el enlace O—H···O, de 250 pm (1 pm = 10^{-12} m), es del mismo orden que la longitud de los puentes de H entre las moléculas de agua, que es de 283 pm. El catión sencillo $(H_2O)_3H_3O^+$, que se encuentra en algunos cristales, tiene una estructura semejante a la del ion $(H_2O)_4H_3O^+$, del que se ha eliminado la molécula de agua de arriba, débilmente enlazada.[13]

En fase gaseosa, el H_3O^+ se puede hallar dentro de una estructura dodecaédrica de 20 moléculas de agua (figura 6.6).

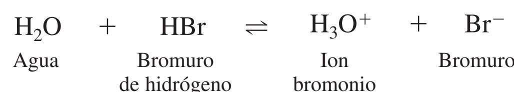
Por cristalografía de rayos X se ha observado el ion $H_3O_2^-(OH^- \cdot H_2O)$.[14] La agrupación central O···H···O contiene el enlace de H más corto que se ha podido observar cuando interviene el agua.



Ordinariamente, escribiremos H^+ en la mayoría de las reacciones químicas, aunque realmente queremos significar H_3O^+. Para subrayar la química del agua escribiremos H_3O^+. Por ejemplo, el agua puede ser un ácido o una base. El agua es un ácido respecto al metóxido:



Pero con respecto al bromuro de hidrógeno el agua es una base



Autoprotólisis

El agua experimenta autoionización, llamada **autoprotólisis**, en cuyo proceso actúa a la vez como ácido y como base



$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad (6.16)$$

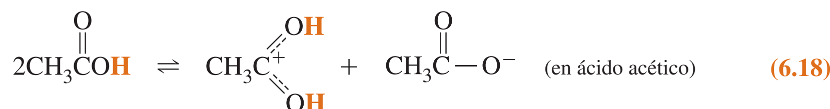
o



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad (6.17)$$

Las reacciones (6.16) y (6.17) son equivalentes.

Los **disolventes próticos** tienen un H^+ reactivo, y todos los disolventes próticos experimentan autoprotólisis. Un ejemplo es el ácido acético



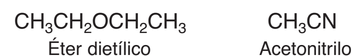
$$2CH_3C(=O)OH \rightleftharpoons CH_3C^+(OH)_2 + CH_3C(=O)-O^- \quad \text{(en ácido acético)} \qquad (6.18)$$

La extensión en que transcurren estas reacciones es muy pequeña. Las *constantes de autoprotólisis* (constantes de equilibrio) de las reacciones (6.17) y (6.18) son $1{,}0 \times 10^{-14}$ y $3{,}5 \times 10^{-15}$, respectivamente, a 25 °C.

Ejemplos de disolventes próticos (el protón ácido está **en negrita**):

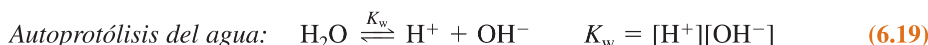


Ejemplos de **disolventes apróticos** (no hay protones ácidos):



6.8 pH

La constante de autoprotólisis del H_2O tiene el símbolo especial K_w, donde w = agua:



Autoprotólisis del agua: $$H_2O \overset{K_w}{\rightleftharpoons} H^+ + OH^- \qquad K_w = [H^+][OH^-] \qquad (6.19)$$

Este valor es suficientemente exacto para los fines de este libro. La tabla 6.1 muestra cómo varía K_w con la temperatura. Su valor a 25 °C es $1{,}01 \times 10^{-14}$.

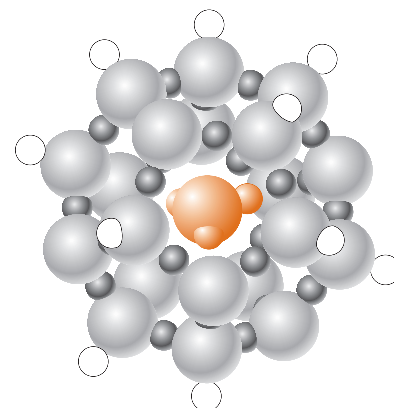


Figura 6.6 En fase gaseosa, el ion H_3O^+ puede estar rodeado de 20 moléculas de agua, muy próximas, formando un dodecaedro regular, que se mantiene unido mediante 30 enlaces de H. Tanto los átomos pequeños oscuros y los grandes blancos son H. [Tomado de S. Wei, Z. Shi y A. W. Castleman, Jr., *J. Chem. Phys.*, **1991**, *94*, 3268 y *Chem. Eng. News*, 8 Abril 1991.]

Ejemplo Concentración de H^+ y OH^- en agua pura a 25 °C

Calcular la concentración de H^+ y OH^- en agua pura a 25 °C.

SOLUCIÓN La estequiometría de la reacción 6.9 nos indica que H^+ y OH^- se producen en una relación molar 1:1. Sus concentraciones deben ser iguales. Llamando a la concentración *x*, podemos escribir

$$K_w = 1{,}0 \times 10^{-14} = [H^+][OH^-] = [x][x] \quad \Rightarrow \quad 1{,}0 \times 10^{-7}\ M$$

La concentración de H^+ y OH^- son ambas $1{,}0 \times 10^{-7}$ M en agua pura.

Ejemplo Concentración de OH^- cuando H^+ es conocido

¿Cuál es la concentración de OH^- si $[H^+]$ es $1{,}0 \times 10^{-3}$ M? (A partir de ahora supondremos que la temperatura es 25 °C, a menos que se diga lo contrario.)

Tabla 6.1 Variación de K_w con la temperatura[a]

Temperatura (°C)	K_w	$pK_w = -\log K_w$	Temperatura (°C)	K_w	$pK_w = -\log K_w$
0	$1{,}15 \times 10^{-15}$	14,938	40	$2{,}88 \times 10^{-14}$	13,541
5	$1{,}88 \times 10^{-15}$	14,726	45	$3{,}94 \times 10^{-14}$	13,405
10	$2{,}97 \times 10^{-15}$	14,527	50	$5{,}31 \times 10^{-14}$	13,275
15	$4{,}57 \times 10^{-15}$	14,340	100	$5{,}43 \times 10^{-13}$	12,265
20	$6{,}88 \times 10^{-15}$	14,163	150	$2{,}30 \times 10^{-12}$	11,638
25	$1{,}01 \times 10^{-14}$	13,995	200	$5{,}14 \times 10^{-12}$	11,289
30	$1{,}46 \times 10^{-14}$	13,836	250	$6{,}44 \times 10^{-12}$	11,191
35	$2{,}07 \times 10^{-14}$	13,685	300	$3{,}93 \times 10^{-12}$	11,406

a. Las concentraciones en el producto $[H^+][OH^-]$ se expresan en molalidades y no en molaridades. La exactitud de $\log K_w$ es $\pm 0{,}001$.

Fuente: W. L. Marshall y E. U. Franck, «Ion Product of Water Substance, 0–1000 °C, 1–10 000 Bars,» *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1981**, *10*, 295.

SOLUCIÓN Sustituyendo $[H^+]=1{,}0 \times 10^{-3}$ M en la expresión de K_w resulta

$$K_w = 1{,}0 \times 10^{-14} = (1{,}0 \times 10^{-3})[OH^-] \quad \Rightarrow \quad [OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-11}\ M$$

Una concentración de $[H^+]=1{,}0 \times 10^{-3}$ M corresponde a $[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-11}$ M. *A medida que aumenta la concentración de H^+, disminuye necesariamente la de OH^- y viceversa.* Una concentración $[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-3}$ M corresponde a $[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-11}$ M.

Una definición aproximada de **pH** es el logaritmo negativo de la concentración de H^+.

pH ≈ −log [H⁺]

Definición aproximada de pH: $\quad pH \approx -\log[H^+]$ **(6.20)**

El capítulo 8 define el pH con más exactitud en términos de *actividades,* pero para la mayoría de los fines prácticos, la ecuación 6.20 es una buena definición de trabajo. En agua pura a 25 °C con $[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-7}$ M, el pH es $-\log(1{,}0 \times 10^{-7}) = 7{,}00$. Si la concentración de OH^- es $1{,}0 \times 10^{-3}$ M, entonces $[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-11}$ M y el pH es 11,00.

Una relación útil entre las concentraciones de H^+ y OH^- es

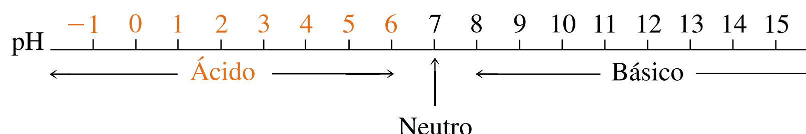
$$pH + pOH = -\log(K_w) = 14{,}00 \text{ a } 25\ °C \qquad \textbf{(6.21)}$$

Tomar logaritmos a ambos lados de la expresión de K_w para obtener la ecuación 6.21:

$$K_w = [H^+][OH^-]$$
$$\log K_w = \log[H^+] + \log[OH^-]$$
$$-\log K_w = -\log[H^+] - \log[OH^-]$$
$$14{,}00 = pH + pOH \text{ (a 25 °C)}$$

donde $pOH = -\log[OH^-]$, lo mismo que $pH = -\log[H^+]$. Esto es una manera cómoda de decir que si el pH es 3,58, el pOH = 14,00 − 3,58 = 10,42, ó $[OH^-] = 10^{-10{,}42} = 3{,}8 \times 10^{-11}$ M.

Una disolución es **ácida** si $[H^+] > [OH^-]$. Una disolución es **básica** si $[H^+] < [OH^-]$. A 25 °C una disolución ácida tiene un pH inferior a 7 y una disolución básica tiene un pH superior a 7



El pH normalmente se mide con un electrodo de vidrio, cuyo funcionamiento se explica en el capítulo 15.

Los valores de pH de varias sustancias comunes aparecen en la figura 6.7.

Aunque el pH generalmente está en el intervalo de 0 a 14, no hay límites de pH. Un pH de −1,00 por ejemplo, significa $-\log[H^+] = -1{,}00$; o $[H^+] = 10$ M. Esta concentración se puede alcanzar fácilmente en una disolución concentrada de un ácido fuerte como el HCl.

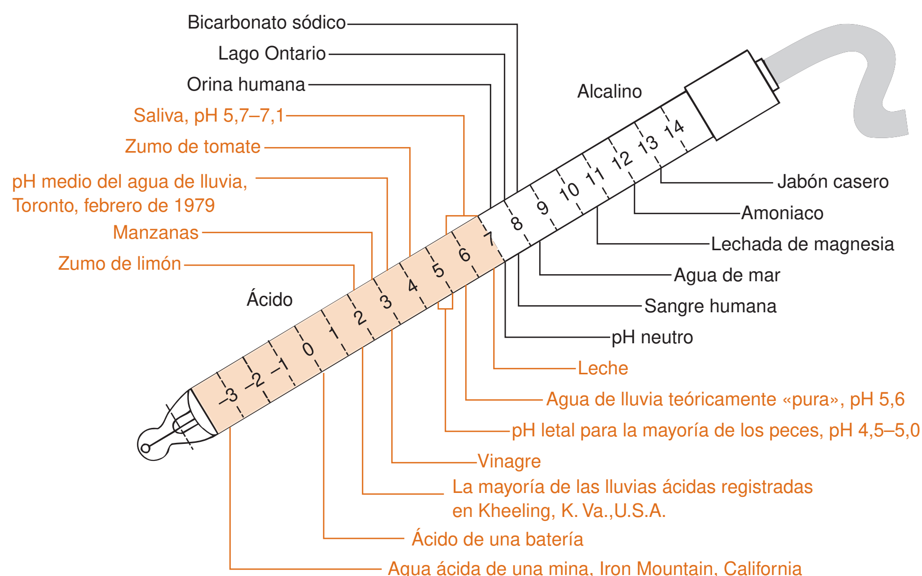


Figura 6.7 pH de varias sustancias. [De *Chem. Eng. News*, 14 de septiembre de 1981.] La lluvia más ácida (recuadro 15.1) es aún más ácida que el zumo de limón. Las aguas naturales más ácidas son las aguas de las minas con concentraciones totales de metales disueltos de 200 g/L y concentraciones de sulfato de 760 g/L. El pH de esta agua, −3,6, no significa que $[H^+] = 10^{3{,}6}$ M = 4 000 M. Significa que la actividad (capítulo 7) es $10^{3{,}6}$. [Tomado de D. K. NORDSTROM, C. N. ALPERS, C. J. PTACEK y D. W. BLOWES, «Negative pH and Extremely Acidic Mine Waters from Iron Mountain, California,» *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, *34*, 254.]

¿Existe el agua pura?

En la mayoría de los laboratorios, la respuesta es «no». El agua pura a 25 °C debería tener un pH 7,00. El agua destilada, obtenida a partir del agua del grifo, en la mayoría de los laboratorios es ácida, porque contiene CO_2 de la atmósfera. El CO_2 es un ácido en virtud de la reacción



$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{bicarbonato}}{HCO_3^-} + H^+ \qquad (6.22)$$

El CO_2 puede eliminarse en gran medida hirviendo el agua y protegiéndola después del contacto con la atmósfera.

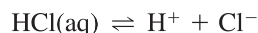
Hace un siglo, Friedrich K. Wohlrausch y sus alumnos hicieron cuidadosas medidas de la conductividad del agua, y encontraron que para eliminar las impurezas era necesario destilarla *42 veces seguidas* en el vacío para reducir la conductividad a un valor límite.

6.9 Fuerza de los ácidos y de las bases

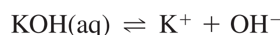
Los ácidos y bases se denominan comúnmente fuertes o débiles, dependiendo de si reaccionan casi «por completo» o sólo «parcialmente» para producir H^+ u OH^-. Dado que hay una serie continua de posibilidades de una reacción parcial, no hay una distinción clara entre débiles y fuertes. Sin embargo, algunos compuestos reaccionan tan completamente que bien se pueden llamar ácidos o bases fuertes, y por convención, todo lo demás se le llama débil.

Ácidos y bases fuertes

En la tabla 6.2 aparecen ácidos y bases fuertes comunes, que convienen memorizar. Por definición, un ácido o base fuerte está completamente disociado en disolución acuosa. Es decir, las constantes de equilibrio de las siguientes reacciones son grandes



$$HCl(aq) \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$$



$$KOH(aq) \rightleftharpoons K^+ + OH^-$$

En disolución acuosa no existe prácticamente HCl o KOH sin disociar. La demostración 6.2 muestra una consecuencia del comportamiento ácido fuerte del HCl.

A diferencia de los haluros de hidrógeno HCl, HBr y HI que son ácidos fuertes; el HF *no* es un ácido fuerte. El recuadro 6.3 explica esta hecho inesperado. Para la mayoría de los fines, los hidróxidos de los metales alcalinotérreos (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, y Ba^{2+}) pueden ser considerados bases fuertes, aunque son mucho menos solubles que los hidróxidos de los metales alcalinos y tienen alguna tendencia a formar complejos MOH^+ (tabla 6.3)

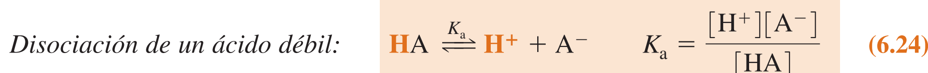
Ácidos y bases débiles

Todos los ácidos débiles designados HA, reaccionan con agua dando un protón al H_2O:



Disociación de un ácido débil: $HA + H_2O \overset{K_a}{\rightleftharpoons} H_3O^+ + A^- \qquad (6.23)$

que significa exactamente lo mismo que



Disociación de un ácido débil: $HA \overset{K_a}{\rightleftharpoons} H^+ + A^- \qquad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \qquad (6.24)$

La constante de equilibrio K_a, se llama **constante de disociación ácida**. Por definición, un ácido débil es uno que se disocia sólo parcialmente en agua. Esta definición significa que K_a de un ácido débil es «pequeña».

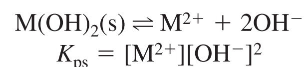
Tabla 6.2 Ácidos y bases fuertes comunes

Fórmula	Nombre
ÁCIDOS	
HCl	Ácido clorhídrico (cloruro de hidrógeno)
HBr	Bromuro de hidrógeno
HI	Yoduro de hidrógeno
H_2SO_4[a]	Ácido sulfúrico
HNO_3	Ácido nítrico
$HClO_4$	Ácido perclórico
BASES	
LiOH	Hidróxido de litio
NaOH	Hidróxido de sodio
KOH	Hidróxido de potasio
RbOH	Hidróxido de rubidio
CsOH	Hidróxido de cesio
R_4NOH[b]	Hidróxido de amonio cuaternario

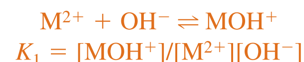
a. Sólo la primera ionización protónica del H_2SO_4 es completa. La disociación del segundo protón tiene una constante de equilibrio de 1.0×10^{-2}.

b. Esta es la fórmula general de cualquier hidróxido de un catión de sal amónica que contiene 4 grupos orgánicos. Un ejemplo puede ser el hidróxido de tetrabutilamonio: $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4N^+OH^-$.

Tabla 6.3 Equilibrios de hidróxidos de metales alcalinotérreos



$$M(OH)_2(s) \rightleftharpoons M^{2+} + 2OH^-$$
$$K_{ps} = [M^{2+}][OH^-]^2$$



$$M^{2+} + OH^- \rightleftharpoons MOH^+$$
$$K_1 = [MOH^+]/[M^{2+}][OH^-]$$

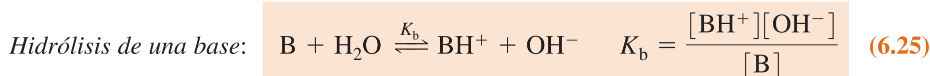
Metal	log K_{ps}	log K_1
Mg^{2+}	−11,15	2,58
Ca^{2+}	−5,19	1,30
Sr^{2+}	—	0,82
Ba^{2+}	—	0,64

NOTA: A 25 °C y fuerza iónica = 0

Constante de disociación ácida

$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$

Las bases débiles, B, reaccionan con el agua quitando un protón al H_2O:



Hidrólisis de una base: $$B + H_2O \overset{K_b}{\rightleftharpoons} BH^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \quad (6.25)$$

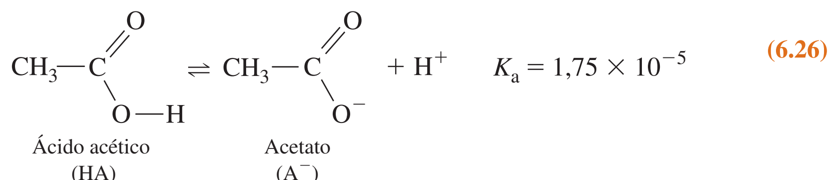
Constante de disociación básica

$K_b = \dfrac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$

La constante de equilibrio, K_b, se llama **constante de hidrólisis básica**. Por definición, una base débil es una que tiene una K_b «pequeña».

Clases comunes de ácidos y bases débiles

El ácido acético es un ácido débil típico



$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \qquad K_a = 1{,}75 \times 10^{-5} \quad (6.26)$$

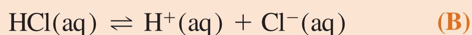
Ácido acético (HA) — Acetato (A^-)

Demostración 6.2 La fuente de HCl

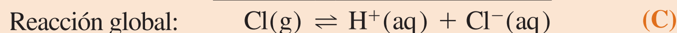
La disociación completa de HCl en H^+ y Cl^- determina que el HCl gaseoso sea muy soluble en agua:



$$HCl(g) \rightleftharpoons HCl(aq) \quad (A)$$



$$HCl(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + Cl^-(aq) \quad (B)$$



Reacción global: $$Cl(g) \rightleftharpoons H^+(aq) + Cl^-(aq) \quad (C)$$

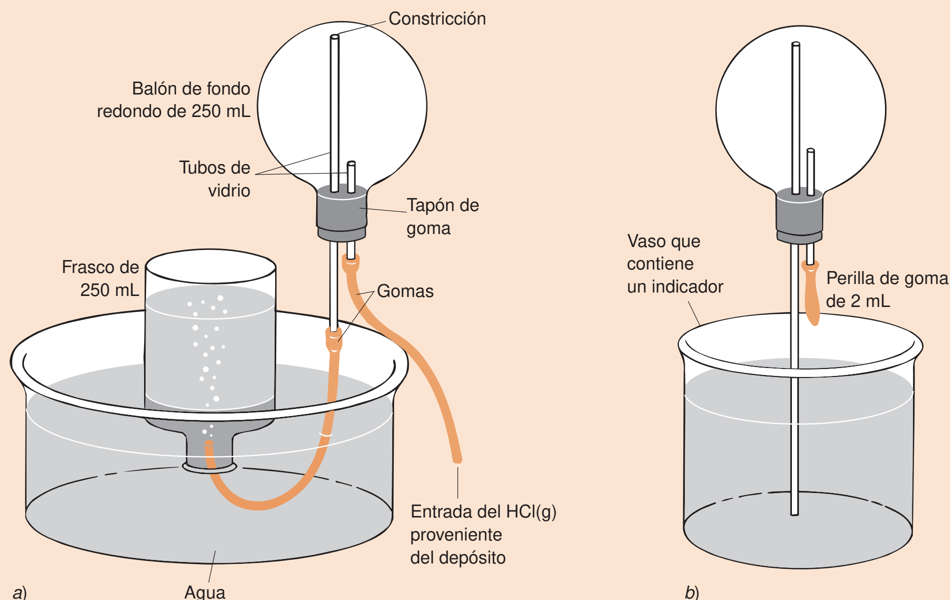
Dado que el equilibrio de la reacción (B) está muy desplazado a la derecha, la reacción (A) también lo está.

Cuestión a resolver Dado que el cambio de energía libre estándar ($\Delta G°$) de la reacción (C) es $-36{,}0$ kJ/mol, es fácil de ver que la constante de equilibrio es $2{,}0 \times 10^6$.

La extrema solubilidad del HCl(g) en agua es el fundamento de la fuente de HCl[15], cuyo montaje se muestra abajo. En la figura (a) se coloca un balón de fondo redondo de 250 mL invertido, lleno de aire, con su entrada conectada a una fuente de HCl(g), y con un tubo de salida dirigido a un frasco de agua invertido. Al introducir HCl en el balón, se desplaza parte del aire. Cuando el frasco invertido se llena de aire, el balón redondo contiene principalmente HCl(g).

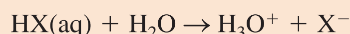
A continuación se desconectan las gomas y se introduce la salida del balón en un vaso que contiene un indicador, y a la entrada se acopla una perilla de goma (figura b). Como indicador usamos púrpura de metilo algo alcalino, que es verde por encima de pH 5,4 y púrpura por debajo de 4,8. Cuando se le inyecta ~1mL de agua al balón mediante la perilla, se crea un vacío y la disolución indicadora asciende por el tubo hasta introducirse en el balón, originando una fascinante fuente (lámina en color número 1).

Cuestión ¿Por qué se crea un vacío cuando se aspira agua en el frasco, y por qué cambia de color el indicador cuando penetra en el frasco?



Recuadro 6.3 El extraño comportamiento del HF[11]

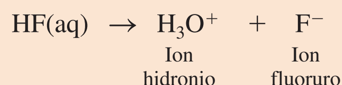
Los haluros de hidrógeno, HCl, HBr y HI son todos ácidos fuertes, lo que significa que todas las reacciones



$$HX(aq) + H_2O \rightarrow H_3O^+ + X^-$$

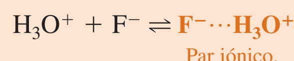
(X = Cl, Br, I) son completas. ¿Por qué, pues, el HF se comporta como un ácido débil?

La respuesta es extraña. Primero, el HF cede completamente su protón al agua:



$$HF(aq) \rightarrow H_3O^+ + F^-$$

Pero los iones fluoruro forman los enlaces de H más fuertes que se conocen. El ion hidronio permanece estrechamente unido al F^- a través de un puente de H. A esta asociación se le llama un **par iónico**.



$$H_3O^+ + F^- \rightleftharpoons F^-\cdots H_3O^+$$

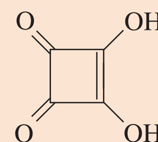
Los pares iónicos son normales en disoluciones acuosas de cualquier ion con carga > 1.[16] Los pares iónicos son la regla general en disolventes no acuosos, que no pueden favorecer la disociación iónica tanto como el agua.

Por eso, el HF no se comporta como un ácido fuerte, dado que los iones F^- y H_3O^+ continúan asociados entre sí. Al disolver un mol del ácido fuerte HCl en agua, se crea un mol de H_3O^+ libre. Pero al disolver un mol del ácido HF «débil» se forman muy pocos H_3O^+ libres.

El ácido fluorhídrico no es el único que tiene esta propensión a formar pares iónicos. Se cree que muchos ácidos moderadamente fuertes, como los que se muestran abajo, existen predominantemente como pares iónicos en disolución acuosa ($HA + H_2O \rightleftharpoons A^-\cdots H_3O^+$).[17]

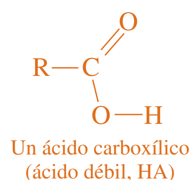


Ácido trifluoroacético
$K_a = 0{,}31$

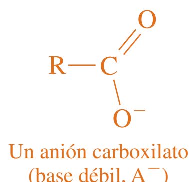


Ácido escuárico
$K_a = 0{,}29$

El ácido acético es un ácido carboxílico representativo. Todos ellos tienen la fórmula general RCOOH, donde R es un sustituyente orgánico. *La mayoría de los* **ácidos carboxílicos** *son ácidos débiles, y la mayoría de los* **aniones carboxilato** *son bases débiles.*

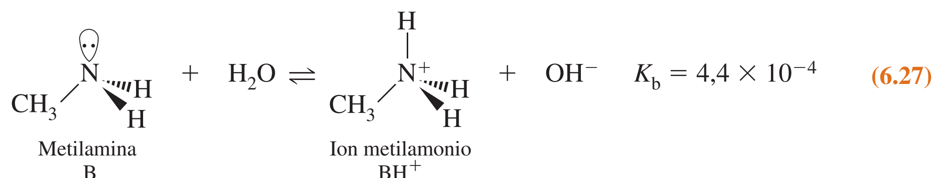


Un ácido carboxílico
(ácido débil, HA)



Un anión carboxilato
(base débil, A^-)

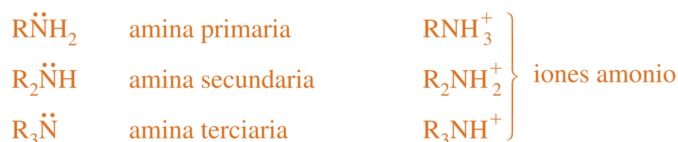
La metilamina es una base débil típica



$$K_b = 4{,}4 \times 10^{-4} \quad \textbf{(6.27)}$$

Los ácidos carboxílicos (RCO_2H) y los iones amonio (R_3NH^+) son ácidos débiles. Los aniones carboxilato (RCO_2^-) y las aminas (R_3N)) son bases débiles.

Las aminas son compuestos que contienen nitrógeno:



$R\ddot{N}H_2$	amina primaria	RNH_3^+	iones amonio
$R_2\ddot{N}H$	amina secundaria	$R_2NH_2^+$	
$R_3\ddot{N}$	amina terciaria	R_3NH^+	

Las **aminas** *son bases débiles,* y los **iones amonio** *son ácidos débiles.* El «origen» de todas la aminas es el amoníaco, NH_3. Cuando una base como la metilamina reacciona con el

Aunque normalmente se representa una **base** por **B** y un **ácido** por **HA**, es importante tener en cuenta que **BH⁺** es también un ácido y **A⁻** es también una **base**.

El cloruro de metilamonio es también un ácido débil porque

1. Se disocia en $CH_3NH_3^+$ y Cl^-.
2. $CH_3NH_3^+$ es un ácido débil, conjugado de la base débil CH_3NH_2.
3. El Cl^- no tiene propiedades básicas. Es el conjugado del HCl, que es un ácido fuerte, es decir, el HCl se disocia por completo.

Cuestión a resolver El fenol (C_6H_5OH) es un ácido débil. Explicar por qué la disolución del compuesto iónico fenolato de potasio ($C_6H_5O^-K^+$) es básico.

Notación de las constantes de equilibrio ácidas y básicas: K_{a1} se refiere a la especie ácida con más protones, y K_{b1} se refiere a la especie básica con menos protones. El subíndice «a» en las constantes de disociación ácida normalmente se omite.

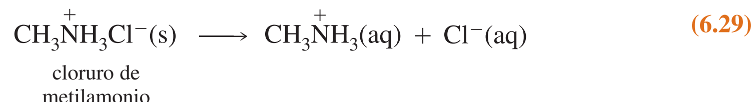
agua, se produce el ácido conjugado. Es decir, en la reacción 6.27 se produce el ion metilamonio, que es un ácido débil



$$\underset{BH^+}{CH_3\overset{+}{N}H_3} \overset{K_a}{\rightleftharpoons} \underset{B}{CH_3\ddot{N}H_2} + H^+ \qquad K_a = 2{,}3 \times 10^{-11} \tag{6.28}$$

El ion metilamonio es el ácido conjugado de la metilamina.

Se debe saber reconocer si un compuesto tendrá propiedades ácidas o básicas. La sal cloruro de metilamonio, por ejemplo, se disocia completamente en disolución acuosa dando el catión metilamonio y el anión cloruro



$$\underset{\text{cloruro de metilamonio}}{CH_3\overset{+}{N}H_3Cl^-(s)} \longrightarrow CH_3\overset{+}{N}H_3(aq) + Cl^-(aq) \tag{6.29}$$

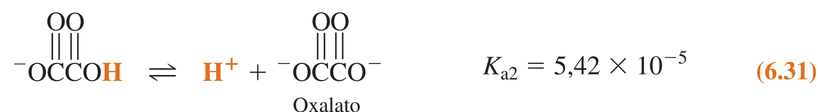
El ion metilamonio, que es el ácido conjugado de la metilamina, es un ácido débil (reacción 6.28). El ion cloruro es la base conjugada del HCl, que es un ácido fuerte. Esto significa que el Cl^- *no tiene práctiamente tendencia alguna a asociarse con* H^+, o de lo contrario, el HCl no sería un ácido fuerte. Predecimos que una disolución de cloruro de metilamonio será ácida, porque el ion metilamonio es un ácido y el Cl^- no es una base.

Ácidos y bases polipróticos

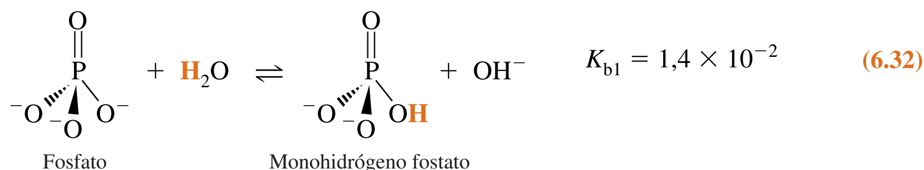
Los **ácidos y bases polipróticos** son compuestos que pueden dar o aceptar más de un protón. Por ejemplo, el ácido oxálico es diprótico y el fosfato es tribásico



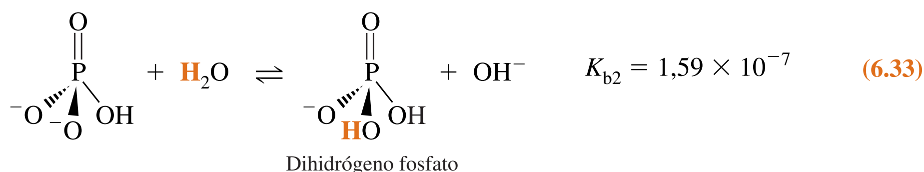
$$HOOC{-}COOH \rightleftharpoons H^+ + {}^-OOC{-}COOH \qquad K_{a1} = 5{,}60 \times 10^{-2} \tag{6.30}$$



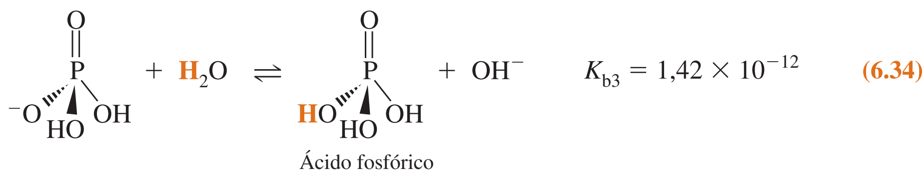
$$^-OOC{-}COOH \rightleftharpoons H^+ + {}^-OOC{-}COO^- \qquad K_{a2} = 5{,}42 \times 10^{-5} \tag{6.31}$$



$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^- \qquad K_{b1} = 1{,}4 \times 10^{-2} \tag{6.32}$$



$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^- \qquad K_{b2} = 1{,}59 \times 10^{-7} \tag{6.33}$$



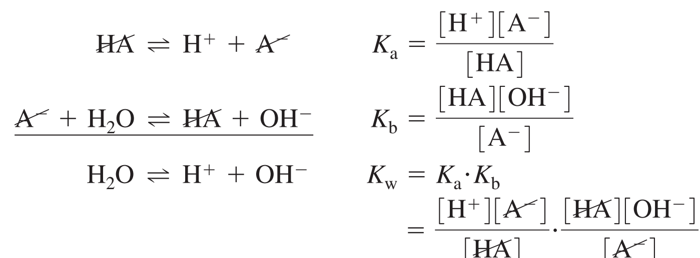
$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4 + OH^- \qquad K_{b3} = 1{,}42 \times 10^{-12} \tag{6.34}$$

La notación estándar para constantes sucesivas de disociación ácida de un ácido monoprótico es K_1, K_2, K_3,…, etc., omitiéndose normalmente el subíndice «a». En ese libro se mantendrá u omitirá el subíndice cuando la claridad lo pida. Para constantes sucesivas de hidró-

lisis básica, mantenemos el subíndice «b». Los ejemplos antes citados ilustran que K_{a1} *(o K_1) se refiere a la especie ácida con más protones, y K_{b1} se refiere a la especie básica con el menor número de protones*. El ácido carbónico, un ácido diprótico derivado del CO_2 se comenta en el recuadro 6.4.

Relación entre K_a y K_b

Existe una relación muy importante entre K_a y K_b de un par ácido-base conjugado. Podemos deducir esta relación del ácido HA con su base conjugada A^-



$$\cancel{HA} \rightleftharpoons H^+ + \cancel{A^-} \qquad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$\cancel{A^-} + H_2O \rightleftharpoons \cancel{HA} + OH^- \qquad K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = K_a \cdot K_b = \frac{[H^+][\cancel{A^-}]}{[\cancel{HA}]} \cdot \frac{[\cancel{HA}][OH^-]}{[\cancel{A^-}]}$$

Cuando se suman dos reacciones, sus constantes de equilibrio se han de multiplicar, dando

Relación entre K_a y K_b de un par conjugado:

$$K_a \cdot K_b = K_w \qquad \textbf{(6.35)}$$

En todo par ácido-base conjugado en solución acuosa se cumple que $K_a \cdot K_b = K_w$.

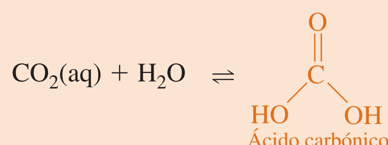
La ecuación 6.35 se aplica a cualquier par de un ácido y su base conjugada en disolución acuosa.

Recuadro 6.4 Ácido carbónico[18]

El ácido carbónico es la forma ácida del dióxido de carbono disuelto

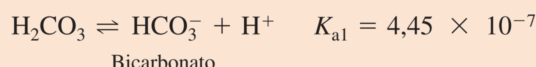


$$CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(aq) \qquad K = \frac{[CO_2(aq)]}{P_{CO_2}} = 0{,}034\,4$$



$$CO_2(aq) + H_2O \rightleftharpoons (HO)_2C{=}O$$

$$K = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2(aq)]} \approx 0{,}002$$

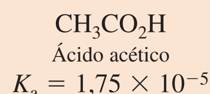


$$H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \qquad K_{a1} = 4{,}45 \times 10^{-7}$$

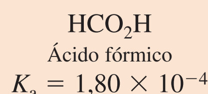


$$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+ \qquad K_{a2} = 4{,}69 \times 10^{-11}$$

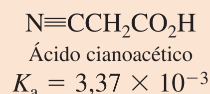
Su comportamiento como ácido diprótico parece anómalo a primera vista, porque el valor de K_{a1} es unas 100 a 10 000 veces menor que K_a de otros ácidos carboxílicos.



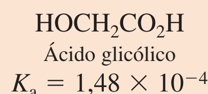
CH_3CO_2H
Ácido acético
$K_a = 1{,}75 \times 10^{-5}$



HCO_2H
Ácido fórmico
$K_a = 1{,}80 \times 10^{-4}$

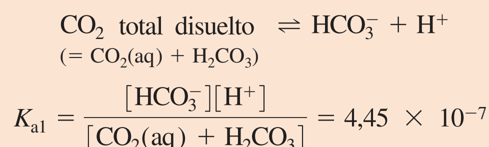


$N{\equiv}CCH_2CO_2H$
Ácido cianoacético
$K_a = 3{,}37 \times 10^{-3}$



$HOCH_2CO_2H$
Ácido glicólico
$K_a = 1{,}48 \times 10^{-4}$

La razón de esta anomalía no es que el H_2CO_3 sea anómalo, sino que el valor comúnmente dado a K_{a1} se aplica a la ecuación



$$\underset{(= CO_2(aq) + H_2CO_3)}{CO_2 \text{ total disuelto}} \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$$

$$K_{a1} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[CO_2(aq) + H_2CO_3]} = 4{,}45 \times 10^{-7}$$

Aproximadamente sólo un 0,2% del CO_2 disuelto está en forma de H_2CO_3. Si se usa el verdadero valor de $[H_2CO_3]$ en lugar del valor $[H_2CO_3{+}CO_2(aq)]$, el valor de la constante de equilibrio es

$$K_{a1} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} = 2 \times 10^{-4}$$

La hidratación del CO_2 (reacción del CO_2 con agua) y la deshidratación del H_2CO_3 son reacciones lentas, como puede demostrarse en clase.[18] Las células vivas utilizan el enzima carbonicoanhidrasa para acelerar la transformación de H_2CO_3 en CO_2, y mantener en equilibrio este metabolito clave. El enzima proporciona un entorno adecuado para la reacción del CO_2 con OH^-, disminuyendo la *energía de activación* (la barrera de energía para esta reacción) desde 50 hasta 26 kJ/mol,[19] y aumentando la velocidad de la reacción en más de 10^6 veces.

Ejemplo Cálculo de K_b de la base conjugada

El K_a del ácido acético es $1,75 \times 10^{-5}$ (reacción 6.26). Hallar K_b del ion acetato.

SOLUCIÓN Es inmediata.

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,75 \times 10^{-5}} = 5,7 \times 10^{-10}$$

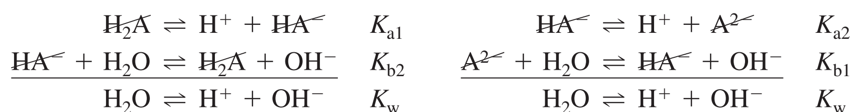
Ejemplo Cálculo de K_a del ácido conjugado

La K_b de la metilamina es $4,4 \times 10^{-4}$ (reacción 6.27). Hallar la K_a del ion metilamonio.

SOLUCIÓN De modo análogo

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = 2,3 \times 10^{-11}$$

Para un ácido poliprótico, se pueden deducir relaciones entre cada uno de los dos ácidos y sus bases conjugadas:



$$\begin{array}{lll} \cancel{H_2A} \rightleftharpoons H^+ + \cancel{HA^-} & K_{a1} \\ \cancel{HA^-} + H_2O \rightleftharpoons \cancel{H_2A} + OH^- & K_{b2} \\ \hline H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- & K_w \end{array} \qquad \begin{array}{lll} \cancel{HA^-} \rightleftharpoons H^+ + \cancel{A^{2-}} & K_{a2} \\ \cancel{A^{2-}} + H_2O \rightleftharpoons \cancel{HA^-} + OH^- & K_{b1} \\ \hline H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- & K_w \end{array}$$

El resultado final es

Relación general entre K_a y K_b:

$$K_{a1} \cdot K_{b2} = K_w \qquad \textbf{(6.36)}$$

$$K_{a2} \cdot K_{b1} = K_w \qquad \textbf{(6.37)}$$

Cuestión a resolver Deducir las siguientes relaciones, válidas para un ácido triprótico

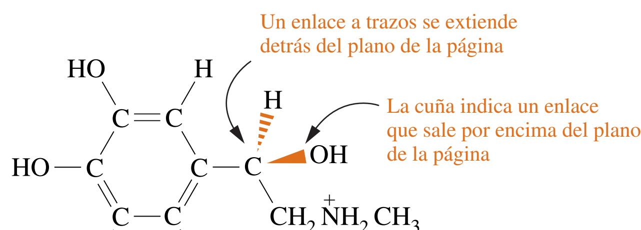
$$K_{a1} \cdot K_{b3} = K_w \qquad \textbf{(6.38)}$$

$$K_{a2} \cdot K_{b2} = K_w \qquad \textbf{(6.39)}$$

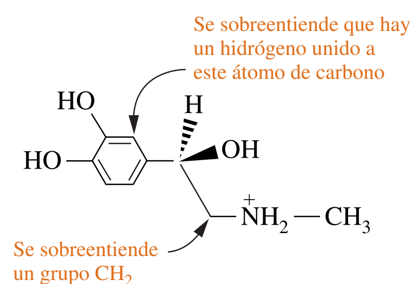
$$K_{a3} \cdot K_{b1} = K_w \qquad \textbf{(6.40)}$$

Estructura orgánica simplificada

Empezamos a encontrarnos con muchos compuestos orgánicos (compuestos que contienen carbono) en este libro. Los químicos y bioquímicos usan convenios simples para dibujar moléculas sin necesidad de escribir cada átomo. Se entiende que cada vértice de una estructura representa un carbono, a menos que se diga otra cosa. En este tipo de representaciones simplificadas normalmente se omiten los enlaces entre carbono e hidrógeno. El carbono forma cuatro enlaces. Si vemos que tiene menos de cuatro enlaces se supone que los restantes los establece con el hidrógeno aunque no se escriben. He aquí un ejemplo:



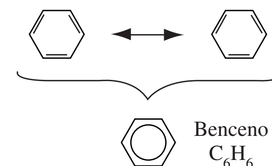
Epinefrina (también llamada «adrenalina»)



Estructura simplificada de la epinefrina.

La forma simplificada indica que el átomo de carbono en el extremo superior de la derecha de un anillo bencénico de seis eslabones forma tres enlaces con otros átomos de carbono (un enlace simple con uno, y un doble enlace con otro), por tanto debe haber un átomo de hidrógeno unido a este átomo de carbono. El átomo de carbono en la parte izquierda del anillo bencénico forma tres enlaces con los otros dos átomos de carbono, y un enlace a un átomo de oxígeno. No hay ningún átomo de hidrógeno unido a este átomo de carbono. En esta estructura simplificada se ha omitido los dos átomos de hidrógeno del grupo CH_2 adyacente al nitrógeno.

El benceno, C_6H_6, tiene dos estructuras resonantes equivalentes, de manera que todos los enlaces C—C son equivalentes. Generalmente los anillos de benceno se representan con un círculo en lugar de utilizar los tres enlaces dobles.



Términos importantes

Ácido
Ácido carboxílico
Ácido de Brönsted-Lowry
Ácido de Lewis
Ácidos y bases polipróticos
Amina
Anión carboxilato
Autoprotólisis
Base
Base de Brönsted-Lowry
Base de Lewis
Cambio de entalpía
Cociente de reacción
Constante de disociación ácida (K_a)
Constante de equilibrio
Constante de hidrólisis básica(K_b)
Constantes de formación acumulativas
Constantes de formación globales
Constantes de formación sucesivas
Coprecipitación
Desproporción
Disolución ácida
Disolución básica
Disolución saturada
Disolvente aprótico
Disolvente prótico
Efecto del ion común
Endotérmico
Energía libre de Gibbs
Entropía
Estado estándar
Exotérmico
Ion amonio
Ion complejo
Ion hidronio
Ligando
Neutralización
Par ácido-base conjugado
Par iónico
pH
Principio de Le Châtelier
Producto de solubilidad
Sal

Resumen

Dada la reacción $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, la constante de equilibrio es $K = [C]^c[D]^d / [A]^a[B]^b$. Las concentraciones de soluto se deben expresar en moles por litro; las concentraciones de gases, en bares; mientras que las concentraciones de sólidos o líquidos puros o disolventes se omiten. Si se invierte la dirección de una reacción, $K' = 1/K$. Si se suman dos reacciones $K_3 = K_1K_2$. El valor de la constante de equilibrio se puede calcular a partir del cambio de energía libre de la reacción química: $K = e^{-\Delta G°/RT}$. La ecuación $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ resume las observaciones de que una reacción está favorecida si libera calor (exotérmica, $\Delta H < 0$) o aumenta el desorden ($\Delta S > 0$). El principio de Le Châtelier predice la infuencia que tiene en una reacción la adición de reactivos o productos, o un cambio de la temperatura. El cociente de reacción, Q, se usa para indicar cómo debe cambiar un sistema para alcanzar el equilibrio.

El producto de solubilidad, que es la constante de equilibrio de la disolución de una sal sólida, se usa para calcular la solubilidad de una sal en disolución acuosa. Si ya hay presente en la disolución alguno de los iones de la sal, la solubilidad de la sal disminuye (efecto del ion común). Se debe ser capaz de evaluar la posibilidad de precipitar selectivamente un solo ion de una disolución que contiene otros iones. Un metal precipitado puede redisolverse al aumentar la concentración del ligando si hay posibilidad que se formen iones complejos solubles. En un ion complejo de un metal, el metal es un ácido de Lewis (aceptor de pares de electrones) y el ligando es una base Lewis (dador de pares de electrones). El plantear y resolver problemas de equilibrio, y en particular el uso y la verificación de aproximaciones numéricas, son importantes objetivos que se deben conseguir.

Los ácidos de Brönsted-Lowry son dadores de protones y las bases de Brönsted-Lowry son aceptores de protones. Un ácido aumenta la concentración de H_3O^+ en disolución acuosa, y una base aumenta la concentración de OH^-. Un par ácido-base relacionados entre sí por la ganancia o pérdida de un solo protón se llama conjugado. Autoprotólisis es la reacción de transferencia de un protón de una molécula a otra de un disolvente prótico.

El pH se define como $-\log [H^+]$ (posteriormente se modificará para incluir la actividad). K_a es la constante de equilibrio para la disociación de un ácido $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$. K_b es la constante de hidrólisis básica de la reacción $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$. Cuando K_a o K_b son grandes, se dice que los ácidos o bases son fuertes; de lo contrario, los ácidos y bases son débiles. En la tabla 6.2 se citan ácidos y bases fuertes conocidos, que convendría memorizar. Los ácidos débiles más conocidos son los ácidos carboxílicos (RCOOH), y las bases débiles más comunes son las aminas (R_3N). Los aniones carboxilato (RCO_2^-) son bases débiles y los iones amonio (R_3NH^+) son ácidos débiles. En todo par ácido-base conjugado en agua se cumple $K_a \cdot K_b = K_w$. Para designar ácidos polipróticos se usan las constantes sucesivas de disociación ácida $K_{a1}, K_{a2}, K_{a3},\ldots$ o simplemente $K_1, K_2, K_3,\ldots$ Para designar especies polibásicas utilizamos las constantes sucesivas de hidrólisis K_{b1}, $K_{b2}, K_{b3},\ldots$ Para un sistema diprótico, la relación entre las sucesivas constantes de disociación ácidas y básicas son las siguientes $K_{a1}\cdot K_{b2} = K_w$ y $K_{a2}\cdot K_{b1} = K_w$. Para un sistema triprótico, se cumple $K_{a1}\cdot K_{b3} = K_w$, $K_{a2}\cdot K_{b2} = K_w$ y $K_{a3}\cdot K_{b1} = K_w$. En las estructuras simplificadas que utilizan los químicos para dibujar estructuras orgánicas, cada vértice representa un átomo de carbono. Si aparece un carbono con menos de 4 enlaces, se sobreentiende que los que faltan hasta 4 están unidos al hidrógeno.

Ejercicios

6.A. Dados los siguientes equilibrios, donde todos los iones son acuosos:


(1) $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl(aq)$ $\quad K = 2{,}0 \times 10^3$


(2) $AgCl(aq) + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^-$ $\quad K = 9{,}3 \times 10^1$


(3) $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$ $\quad K = 1{,}8 \times 10^{-10}$

a) Calcular el valor numérico de la constante de equilibrio de la reacción $AgCl(s) \rightleftharpoons AgCl(aq)$.

b) Calcular la concentración de AgCl(aq) en equilibrio con exceso de AgCl(s) no disuelto.

c) Hallar el valor numérico de la constante *K* de la reacción $AgCl_2^- \rightleftharpoons AgCl(s) + Cl^-$.

6.B. Se deja que llegue al equilibrio la reacción 6.7 a partir de una disolución que inicialmente contiene BrO_3^- 0,010 0 M, Cr^{3+} 0,010 0 M y H^+ 1,00 M.

a) Escribir una ecuación análoga a la ecuación 6.10 para hallar las concentraciones en equilibrio. No intente resolver la ecuación.

b) Dado que $K = 1 \times 10^{11}$ para la reacción 6.7, es razonable esperar que transcurra casi «por completo». Es decir, se puede esperar que las dos concentraciones de Br^- y $Cr_2O_7^{2-}$ sean próximas a 0,005 00 M en el equilibrio. (¿Por qué?) Usando estas concentraciones de Br^- y $Cr_2O_7{}^{2-}$, hallar las concentraciones de BrO_3^- y Cr^{3+} en el equilibrio. Advertir que Cr^{3+} es el reactivo limitante de este problema. La reacción consume el Cr^{3+} antes de consumir todo el BrO_3^-.

6.C. ¿Cuántos gramos de yodato de lantano $La(IO_3)_3$, que se disocia en La^{3+} y $3IO_3^-$, se disolverá en 250,0 mL de ***a***) agua y ***b***) $LiIO_3$ 0,050 M?

6.D. ¿Qué compuesto será más soluble (moles de metal disueltos por litro de disolución)?

a) $Ba(IO_3)_2$ ($K_{ps} = 1{,}5 \times 10^{-9}$) o $Ca(IO_3)_2$ ($K_{ps} = 7{,}1 \times 10^{-7}$)

b) $TlIO_3$ ($K_{ps} = 3{,}1 \times 10^{-6}$) o $Sr(IO_3)_2$ ($K_{ps} = 3{,}3 \times 10^{-7}$)

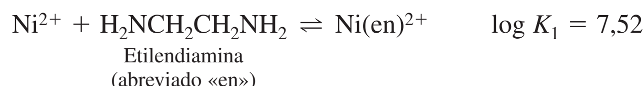
6.E. El Fe(III) se puede precipitar de una disolución ácida por adición de OH^- para formar $Fe(OH)_3(s)$. ¿A qué concentración de OH se reducirá la concentración de Fe(III) a $1{,}0 \times 10^{-10}$ M? Si en su lugar se usa Fe(II), ¿qué concentración de OH^- será necesaria para reducir la concentración de Fe(II) a $1{,}0 \times 10^{-10}$ M?

6.F. Mediante oxalato ($C_2O_4^{2-}$) se desea separar en un 99% el Ca^{2+} que se encuentran en una disolución junto con Ce^{3+}, ambos en una concentración 0,010 M. Dados los siguientes productos de solubilidad, deducir si esto es factible.


CaC_2O_4 $\quad K_{ps} = 1{,}3 \times 10^{-8}$


$Ce_2(C_2O_4)_3$ $\quad K_{ps} = 3 \times 10^{-29}$

6.G. Para una disolución de Ni^{2+} y etilendiamina, rigen las siguientes constantes de equilibrio a 20 °C.


$Ni^{2+} + H_2NCH_2CH_2NH_2 \rightleftharpoons Ni(en)^{2+}$ $\quad \log K_1 = 7{,}52$


$Ni(en)^{2+} + en \rightleftharpoons Ni(en)_2^{2+}$ $\quad \log K_2 = 6{,}32$


$Ni(en)_2^{2+} + en \rightleftharpoons Ni(en)_3^{2+}$ $\quad \log K_3 = 4{,}49$

Calcular la concentración de Ni^{2+} libre en una disolución preparada mezclando 0,100 moles de «en» y 1,00 mL de disolución de Ni^{2+} 0,010 0 M, diluyendo a 1,00 L con una base diluida (para mantener todo el «en» en su forma no protonada). [*Pista*: Suponer que casi todo el níquel se encuentra en la forma de $Ni(en)_3^{2+}$ (es decir, $[Ni(en)_3^{2+}] = 1{,}00 \times 10^{-5}$ M)]. Se tiene que calcular la concentración de $Ni(en)_3^{2+}$ y $Ni(en)_2^{2+}$ para comprobar que los supuestos no conducen a una contradicción.

6.H. Si se disuelven en agua cada uno de los siguientes compuestos, ¿qué disolución será ácida, básica o neutra?

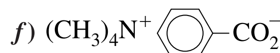

a) Na^+Br^-


d) K_3PO_4

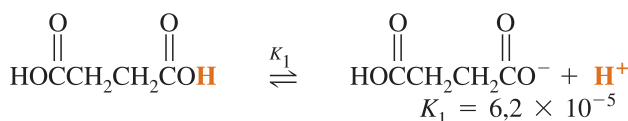

b) $Na^+CH_3CO_2^-$

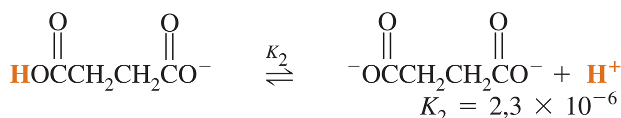

e) $(CH_3)_4N^+Cl^-$


c) $NH_4^+Cl^-$

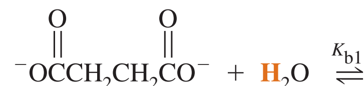

f) $(CH_3)_4N^+$ ⟨benceno⟩$-CO_2^-$

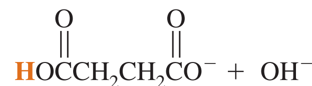
6.I. El ácido succínico se disocia como sigue

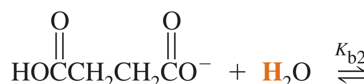




Calcular K_{b1} y K_{b2} de las siguientes reacciones:

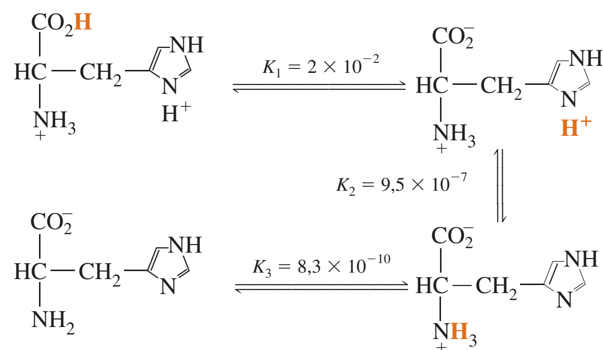




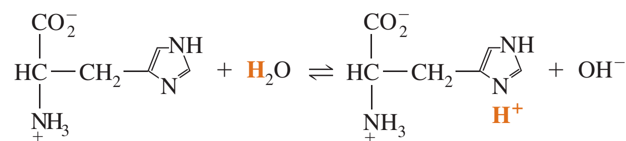




6.J. La histidina es un ácido triprótico



¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio de la siguiente reacción?



6.K. ***a)*** Usando los valores de K de la tabla 6.1, calcular el pH del agua destilada a 0 °C, 20 °C y 40 °C.

b) La constante de equilibrio de la reacción $D_2O \rightleftharpoons D^+ + OD^-$ es $K = [D^+][OD^-] = 1{,}35 \times 10^{-15}$ a 25 °C (cuando las concentraciones se expresan en moles por litro). En esta ecuación D significa deuterio, que es el isótopo ^{2}H. ¿Cuál es el pD $= -\log[D^+]$ del D_2O neutro?

Problemas

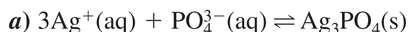
Equilibrio y termodinámica

6.1. Para evaluar la constante de equilibrio de la ecuación 6.2 se tienen que expresar las concentraciones de los solutos en mol/L, la de los gases en bares, y omitir los sólidos, los líquidos y los disolventes. Explicar por qué.

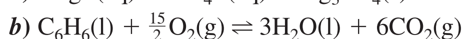
6.2. ¿Por qué se dice que la constante de equilibrio de la reacción $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ (o de cualquier otra reacción) es adimensional?

6.3. Las predicciones acerca de la dirección de una reacción, basadas en la energía libre Gibbs o el principio de Le Châtelier, se dice que son *termodinámicas*, no *cinéticas*. Explicar qué significa esto.

6.4. Escribir la expresión de la constante de equilibrio de las siguientes reacciones. Escribir la presión de una molécula gaseosa, X, como P_X.



a) $3Ag^+(aq) + PO_4^{3-}(aq) \rightleftharpoons Ag_3PO_4(s)$



b) $C_6H_6(l) + \frac{15}{2}O_2(g) \rightleftharpoons 3H_2O(l) + 6CO_2(g)$

6.5. Dada la reacción $2A(g) + B(aq) + 3C(l) \rightleftharpoons D(s) + 3E(g)$, las concentraciones en el equilibrio fueron

A: $2{,}8 \times 10^3$ Pa	C: 12,8 M	E: $3{,}6 \times 10^4$ torr
B: $1{,}2 \times 10^{-2}$ M	D: 16,5 M	

Hallar el valor numérico de la constante de equilibrio que estaría en una tabla convencional de constantes de equilibrio.

6.6. A partir de las ecuaciones



$HOCl \rightleftharpoons H^+ + OCl^- \qquad K = 3{,}0 \times 10^{-8}$



$HOCl + OBr^- \rightleftharpoons HOBr + OCl^- \qquad K = 15$

hallar el valor de K para la reacción $HOBr \rightleftharpoons H^+ + OBr^-$. Todas las especies son acuosas.

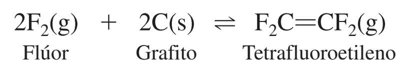
6.7. ***a)*** Se produce un cambio de entropía favorable cuando $\Delta S > 0$. ¿Aumenta o disminuye el orden del sistema cuando $\Delta S > 0$?

b) Se produce un cambio de entalpía favorable cuando $\Delta H < 0$. ¿Absorbe o libera calor el sistema cuando $\Delta H < 0$?

c) Escribir la relación entre ΔH, ΔS y ΔG. Usar los resultados de **a** y de **b** para decir si ΔG debe ser positivo o negativo en un cambio espontáneo.

6.8. Para la reacción $HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$, $\Delta G° = +59{,}0$ kJ/mol a 298,15 K. Hallar el valor de K de la reacción.

6.9. La formación del tetrafluoroetileno a partir de sus elementos es muy exotérmica

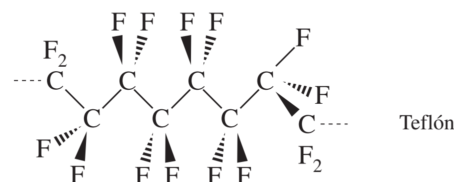


$$2F_2(g) + 2C(s) \rightleftharpoons F_2C{=}CF_2(g)$$

Flúor — Grafito — Tetrafluoroetileno

a) Si un recipiente cerrado contiene en equilibrio una mezcla de F_2, grafito y C_2F_4, ¿se desplazará la reacción a la izquierda o a la derecha si se añade F_2?

b) Imaginemos que existen unas raras bacterias en un planeta, que llamaremos Teflón, que consumen C_2F_4 y producen teflón en sus paredes celulares. ¿Se desplazará la reacción a la izquierda o a la derecha si se añaden bacterias?



c) ¿En qué sentido se desplazará la reacción si se añade grafito? (Despreciar el efecto de aumento de presión debido a la disminución de volumen del recipiente al añadir sólido.)

d) ¿En qué sentido se desplazará la reacción si el recipiente se reduce a 1/8 de su volumen inicial?

e) ¿Aumenta o disminuye la constante de equilibrio si se calienta el recipiente?

6.10. Cuando se seca en una estufa $BaCl_2 \cdot H_2O(s)$ pierde agua en forma de vapor:



$$BaCl_2 \cdot H_2O(s) \rightleftharpoons BaCl_2(s) + H_2O(g)$$

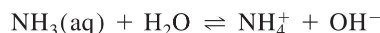
$$\Delta H° = 63{,}11 \text{ kJ/mol a } 25\ °C$$

$$\Delta S° = +148 \text{ J/(K·mol) a } 25\ °C$$

***a*)** Escribir la constante de equilibrio de esta reacción. Calcular la presión de vapor del agua gaseosa en equilibrio con $BaCl_2 \cdot H_2O$ a 298 K.

***b*)** Suponiendo que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ no dependen de la temperatura (un supuesto poco exacto), estimar la temperatura a la que la presión de vapor del agua gaseosa en equilibrio con $BaCl_2 \cdot H_2O(s)$ será 1 bar.

6.11. La constante de equilibrio de la reacción del amoniaco con el agua tiene los siguientes valores en el intervalo de 5 a 10 °C:



$$NH_3(aq) + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$K = 1{,}479 \times 10^{-5} \text{ a } 5\ °C$$

$$K = 1{,}570 \times 10^{-5} \text{ a } 10\ °C$$

***a*)** Suponiendo que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son constantes en el intervalo de 5 a 10 °C, usar la ecuación 6.8 para hallar $\Delta H°$ de la reacción en este intervalo de temperatura

***b*)** Explicar cómo se debe usar la ecuación 6.8 para trazar una recta que sirva para determinar K si $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son constantes en el intervalo de temperaturas 5 a 10 °C.

6.12. La reacción H_2 (g) + Br_2 (g) $\rightleftharpoons$ 2 HBr (g) tiene una constante $K = 7{,}2 \times 10^{-4}$ a 1,362 K y un $\Delta H° > 0$. Se llena un recipiente con HBr a 48,0 Pa, H_2 a 1370 Pa y Br_2 a 3310 Pa a 1362 K.

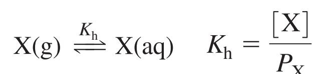
***a*)** ¿Se desplazará la reacción hacia la derecha o hacia la izquierda para alcanzar el equilibrio?

***b*)** Calcular la presión (en Pa) de cada una de las especies al alcanzar el equilibrio.

***c*)** Si la mezcla en equilibrio se comprime a la mitad de su volumen original, ¿se desplazará a la derecha o a la izquierda para restablecer el equilibrio?

***d*)** Si la mezcla en equilibrio se calienta de 1 362 a 1 467 K, ¿se formará o se consumirá HBr para restablecer el equilibrio?

6.13. La *ley de Henry* afirma que la concentración de un gas disuelto en un líquido es proporcional a la presión del gas. La ley es una consecuencia del equilibrio



$$X(g) \xrightleftharpoons{K_h} X(aq) \qquad K_h = \frac{[X]}{P_X}$$

donde K_b es la llamada constante de la ley de Henry. (La misma ley se aplica a disolventes distintos del agua, pero el valor de K_b es distinto para cada disolvente.) Para el aditivo de la gasolina MTBE $K_b = 1{,}71$ M/bar. Supongamos un recipiente cerrado con una disolución acuosa y aire en equilibrio. Si la concentración de MTBE en el líquido es $1{,}00 \times 10^2$ ppm (= 100 μg/g de disolución), ¿cuál es la presión de MTBE en el aire?



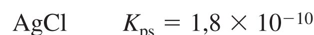
CH_3—O—$C(CH_3)_3$ éter metil-*t*-butílico (MTBE, MF 88,15)

Producto de solubilidad

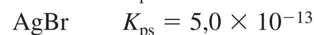
6.14. Usar el producto de solubilidad para calcular la solubilidad de CuBr (MF 143,45) en agua, expresada en ***a*)** mol/L; ***b*)** g/100 mL.

6.15. Usar el producto de solubilidad para calcular la solubilidad de $Ag_4Fe(CN)_6$ (MF 643,42) ($\rightarrow 4Ag^+ + Fe(CN)_6^{4-}$) en agua, expresada en ***a*)** mol/L; ***b*)** g/100 mL; ***c*)** ppb Ag^+ (≈ ng Ag^+/mL).

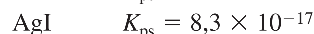
6.16. El ion Ag^+ a una concentración de 10-100 ppb es un eficaz desinfectante del agua en las piscinas. Sin embargo, por razones sanitarias, la concentración no debe exceder unos pocos centenares de ppm. Una manera de mantener una concentración adecuada es añadir a la piscina una sal de plata algo soluble. Calcular la concentración de Ag^+ (en ppm) que existiría en equilibrio con cada una de las siguientes sales.



AgCl $K_{ps} = 1{,}8 \times 10^{-10}$



AgBr $K_{ps} = 5{,}0 \times 10^{-13}$



AgI $K_{ps} = 8{,}3 \times 10^{-17}$

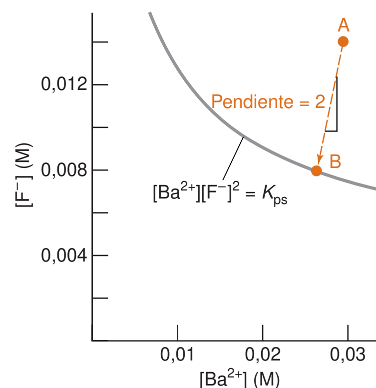
6.17. Hallar la concentración de Cu^{2+} en una disolución saturada de $Cu_4(OH)_6(SO_4)$, si se *fija* de alguna manera $[OH^-]$ en $1{,}0 \times 10^{-6}$ M.



$$Cu_4(OH)_6(SO_4)(s) \rightleftharpoons 4Cu^{2+} + 6OH^- + SO_4^{2-}$$

$$K_{ps} = 2{,}3 \times 10^{-69}$$

6.18. El producto de solubilidad del BaF_2 (s) viene determinado por la constante $[Ba^{2+}]\ [F^-]^2 = K_{ps}$. Esta ecuación se representa en la figura de abajo. En el punto A, $[Ba^{2+}][F^-]^2 > K_{ps}$ y la solución se dice *supersaturada.* Contiene más soluto del que puede haber en equilibrio. Supongamos que se prepara por el medio que sea una disolución con la composición A. ¿Es verdadera o falsa la siguiente afirmación: «La composición de la disolución en equilibrio será el punto B, unido a A por una línea de pendiente 2»?

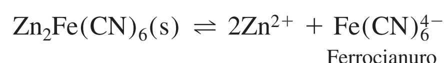


Efecto del ion común

6.19. Hallar la solubilidad (g/L) de $CaSO_4$ (MF 136,14) en ***a*)** agua destilada; ***b*)** $CaCl_2$ 0,50 M.

6.20. Expresar la solubilidad de $AgIO_3$ en KIO_3 10,0 mM como una fracción de su solubilidad en agua pura.

6.21. ***a*)** Calcular la solubilidad en mg/L de $Zn_2Fe(CN)_6$ en agua destilada. La sal se disocia como sigue $K_{ps} = 2{,}1 \times 10^{-16}$:



$$Zn_2Fe(CN)_6(s) \rightleftharpoons 2Zn^{2+} + \underset{\text{Ferrocianuro}}{Fe(CN)_6^{4-}}$$

***b*)** Calcular la concentración molar de ferrocianuro en una disolución de $ZnSO_4$ 0,040 M saturada de $Zn_2Fe(CN)_6$. El $ZnSO_4$ se disocia completamente en Zn^{2+} y SO_4^{2-}.

c) ¿Qué concentración molar de $K_4Fe(CN)_6$ se debe añadir a una suspensión del sólido $Zn_2Fe(CN)_6$ en agua para que $[Zn^{2+}] = 5{,}0 \times 10^{-7}$ M?

6.22. *Resolución de ecuaciones complicadas por tanteo («prueba y error»).* En el recuadro 6.1 intentamos resolver la ecuación $x(3x + 0{,}01)^3 - 10^{-8} = 0$. Las soluciones se llaman *raíces* de la ecuación. Un polinomio cuya potencia máxima es x^n, tendrá n raíces, algunas de las cuales pueden ser imaginarias (incluyen $\sqrt{-1}$) y algunas pueden ser iguales a otras. Si estamos resolviendo un problema de concentración, las raíces solamente pueden ser positivas, porque no existen concentraciones negativas.

Construyamos una hoja de cálculo cuya columna A es x, y la columna B es $x(3x + 0{,}01)^3 - 10^{-8}$. Si variamos x de -5 a 5 veremos que la función tiene raíces próximas a 0. Usar una aproximación sistemática variando la última cifra decimal de x hasta que el valor de $x(3x + 0{,}01)^3 - 10^{-8}$ sea lo más próximo posible a 0. A continuación investigar la siguiente cifra decimal a la derecha, y afinar el resultado. Hallar una raíz positiva y una negativa, ambas con 4 dígitos significativos.

Separación por precipitación

6.23. Considerando los productos de solubilidad se puede esperar que el catión A^{3+} se pueda separar en un 99,9999% del catión B^{2+} por adición del anión X^-. Al intentar hacer la separación se encuentra que el precipitado de AX_3 está contaminado en un 0,2% con B^{2+}. Explicar qué ha podido pasar.

6.24. ¿Qué concentración de carbonato se debe añadir a una disolución de Zn^{2+} 0,10 M para que precipite el Zn^{2+} en un 99,90%?

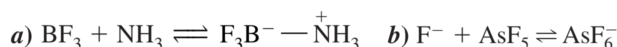
6.25. Si se trata con Ag^+ una disolución que contiene, Cl^-, Br^-, I^- y CrO_4^{2-}, todos en concentración 0,10 M, ¿en qué orden precipitarán estos aniones?

6.26. Una disolución contiene Ca^{2+} 0,0500 M y Ag^+ 0,0300 M. ¿Puede precipitar alguno de los dos en un 99,00% por adición de sulfato, sin que precipite el otro ion metálico? ¿Cuál será la concentración de Ca^{2+} cuando empiece a precipitar el Ag_2SO_4?

Formación de complejos

6.27. Explicar por qué la solubilidad total del plomo en la figura 6.2 disminuye primero y luego aumenta, a medida que aumenta la concentración de I^-. Dar un ejemplo de la reacción química que ocurre en estos dos dominios.

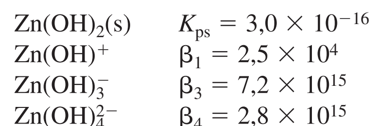
6.28. Identificar los ácidos de Lewis de las siguientes reacciones:



a) $BF_3 + NH_3 \rightleftharpoons F_3B^- — \overset{+}{N}H_3$ *b*) $F^- + AsF_5 \rightleftharpoons AsF_6^-$

6.29. La constante acumulativa de formación del $SnCl_2(aq)$ en $NaNO_3$ 1,0 M es $\beta_2 = 12$. Hallar la concentración de $SnCl_2(aq)$ de una disolución en la que las dos concentraciones de Sn^{2+} y Cl^- se han fijado en 0,20 M.

6.30. Dados los equilibrios que se indican abajo, calcular la concentración de todas las especies que contienen Zn en una disolución saturada de $Zn(OH)_2$ (s), y que contiene una concentración de OH^- impuesta de $3{,}2 \times 10^{-7}$ M.



$Zn(OH)_2(s)$	$K_{ps} = 3{,}0 \times 10^{-16}$
$Zn(OH)^+$	$\beta_1 = 2{,}5 \times 10^4$
$Zn(OH)_3^-$	$\beta_3 = 7{,}2 \times 10^{15}$
$Zn(OH)_4^{2-}$	$\beta_4 = 2{,}8 \times 10^{15}$

6.31. Aunque los hidróxidos KOH, RbOH y CsOH no muestran señales de asociación entre metal e hidróxido en disolución acuosa, el Li^+ y el Na^+ sí forman complejos con el OH^-:



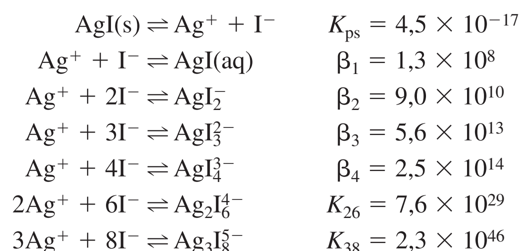
$$Li^+ + OH^- \rightleftharpoons LiOH(aq) \qquad K_1 = \frac{[LiOH(aq)]}{[Li^+][OH^-]} = 0{,}83$$



$$Na^+ + OH^- \rightleftharpoons NaOH(aq) \qquad K_1 = 0{,}20$$

Calcular la fracción de sodio en forma de NaOH (aq) que hay en una disolución de NaOH 1F.

6.32. Dados los siguientes equilibrios:[20]



$AgI(s) \rightleftharpoons Ag^+ + I^-$	$K_{ps} = 4{,}5 \times 10^{-17}$
$Ag^+ + I^- \rightleftharpoons AgI(aq)$	$\beta_1 = 1{,}3 \times 10^8$
$Ag^+ + 2I^- \rightleftharpoons AgI_2^-$	$\beta_2 = 9{,}0 \times 10^{10}$
$Ag^+ + 3I^- \rightleftharpoons AgI_3^{2-}$	$\beta_3 = 5{,}6 \times 10^{13}$
$Ag^+ + 4I^- \rightleftharpoons AgI_4^{3-}$	$\beta_4 = 2{,}5 \times 10^{14}$
$2Ag^+ + 6I^- \rightleftharpoons Ag_2I_6^{4-}$	$K_{26} = 7{,}6 \times 10^{29}$
$3Ag^+ + 8I^- \rightleftharpoons Ag_3I_8^{5-}$	$K_{38} = 2{,}3 \times 10^{46}$

Preparar una hoja de cálculo en la que la concentración de I^- varíe desde $\log [I^-] = -8$ a $\log [I^-] = 0$ en incrementos de 0,5 unidades logarítmicas. Usar la hoja de cálculo para calcular las concentraciones de todas las especies de plata, así como la concentración total de plata disuelta ($[Ag]_{total}$), y preparar un gráfico análogo al de la figura 6.2. Al calcular la plata total disuelta, tener presente que un mol de $Ag_2I_6^{4-}$ tiene dos moles de plata y que un mol $Ag_3I_8^{5-}$ tiene tres moles de plata. Como encabezados de las columnas de la hoja de cálculo se sugieren los siguientes: $\log[I^-]$, $[I^-]$, $[Ag^+]$, $[AgI(aq)]$, $[AgI_2^-]$, $[AgI_3^{2-}]$, $[AgI_4^{3-}]$, $[Ag_2I_6^{4-}]$, $[Ag_3I_8^{5-}]$, $[Ag]_{total}$, $\log[Ag^+]$, $\log[AgI(aq)]$, $\log[AgI_2^-]$, $\log[AgI_3^{2-}]$, $\log[AgI_4^{3-}]$, $\log[Ag_2I_6^{4-}]$, $\log[Ag_3I_8^{5-}]$, $\log[Ag]_{total}$.

Ácidos y bases

6.33. Diferencias entre ácidos y bases de Lewis y ácidos y bases de Brönsted-Lowry. Dar un ejemplo de cada uno.

6.34. Llenar los huecos de las siguientes frases:

a) El producto de una reacción entre un ácido Lewis y una base Lewis se llama ________.

b) El enlace entre un ácido Lewis y una base Lewis se llama ________ o ________.

c) Los ácidos y bases de Brönsted-Lowry relacionados entre sí por pérdida o ganancia de un protón se llaman ________.

d) Una disolución es *ácida* si ________. Una disolución es *básica* si ________.

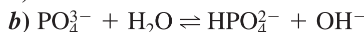
6.35. ¿Por qué el pH del agua destilada es normalmente < 7? ¿Cómo se puede impedir que sea ácida?

6.36. El SO_2(g) se forma por combustión de combustibles que contienen S, especialmente el carbón. Explicar cómo produce el SO_2 lluvia ácida en la atmósfera.

6.37. Usar estructuras electrónicas de puntos que muestren por qué el hidróxido de tetrametilamonio, $(CH_3)N^+OH^-$, es un producto iónico. Es decir, demostrar por qué el hidróxido no está unido covalentemente al resto de la molécula.

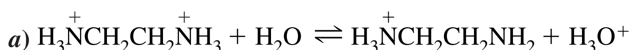
6.38. Identificar los ácidos de Brönsted-Lowry entre los reactivos de las siguientes reacciones:

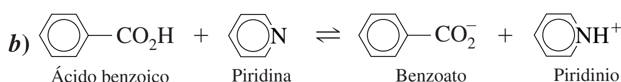

a) $KCN + HI \rightleftharpoons HCN + KI$


b) $PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^-$

6.39. Escribir la reacción de autoprotólisis del H_2SO_4.

6.40. Identificar los pares ácido-base conjugados de las siguientes reacciones:


a) $H_3\overset{+}{N}CH_2CH_2\overset{+}{N}H_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3\overset{+}{N}CH_2CH_2NH_2 + H_3O^+$



pH

6.41. Calcular la concentración de H^+ y el pH de las siguientes disoluciones:





a) HNO_3 0,010 M
b) KOH 0,035 M
c) HCl 0,030 M
d) HCl 3,0 M
e) $[(CH_3)_4N^+]OH^-$ 0,010 M
Hidróxido de tetrametilamonio

6.42. Usando la tabla 6.1, calcular el pH del agua pura a *a*) 25 °C y *b*) 100 °C.

6.43. La constante de equilibrio de la reacción $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ es $1{,}0 \times 10^{-14}$ a 25 °C. ¿Cuál es el valor de la *K* de la reacción $4H_2O \rightleftharpoons 4H^+ + 4OH^-$?

6.44. Una disolución ácida que contiene La^{3+} 0,010 M se trata con NaOH hasta que precipita $La(OH)_3$. ¿A qué pH ocurre esto?

6.45. Usar el principio de Le Châtelier y K_w para decidir si la autoprotólisis del agua es endotérmica o exotérmica a *a*) 25 °C; *b*) 100 °C; *c*) 300 °C.

Fuerzas de ácidos y bases

6.46. Confeccionar una lista de ácidos y bases fuertes, y memorizarla.

6.47. Escribir las fórmulas y los nombres de dos clases de ácidos débiles, y asimismo de dos clases de bases débiles.

6.48. Escribir la reacción de disociación ácida del ácido tricloroacético Cl_3CCO_2H y del ion anilinio, $C_6H_5\overset{+}{N}H_3$.

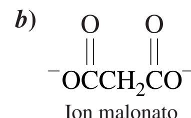
6.49. Escribir la reacción de hidrólisis de la piridina y del 2-mercaptoetanol sódico.



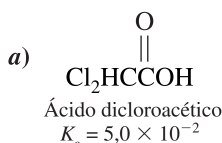
6.50. Escribir las reacciones de disociación ácida y de hidrólisis del $NaHCO_3$.

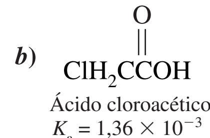
6.51. Escribir las reacciones ácido-base escalonadas de los siguientes iones en agua. Escribir el símbolo correcto (por ejemplo, K_{b1} de la constante de equilibrio de cada reacción).



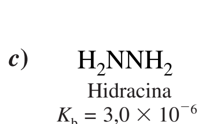


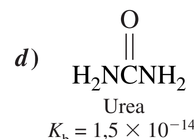
6.52. ¿Qué ácido es más fuerte *a*) o *b*)?





¿Qué base es más fuerte, *c*) o *d*)?





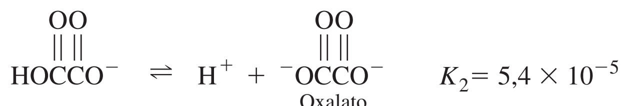
6.53. Escribir la reacción de hidrólisis básica del CN^-. Dado que la K_a del HCN es $6{,}2 \times 10^{-10}$, calcular K_b del CN^-.

6.54. Escribir la reacción de la segunda disociación ácida del ácido fosfórico (H_3PO_4), y la reacción del segundo paso de la disociación básica del oxalato disódico ($Na_2C_2O_4$).

6.55. A partir de las constantes de disociación básica del fosfato de las ecuaciones 6.32 a 6.34, calcular las tres constantes de disociación ácida del ácido fosfórico.

6.56. A partir de las siguientes constantes de equilibrio calcular la constante de equilibrio de la reacción $HO_2CCO_2H \rightleftharpoons 2H^+ + C_2O_4^{2-}$. Todas las especies de este problema son acuosas.

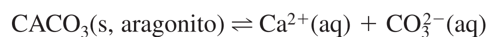




6.57. *a*) Usando sólo el K_{ps} de la tabla 6.3, calcular cuántos moles de $Ca(OH)_2$ se disolverán en 1,00 L de agua.
b) ¿Cómo se verá afectada la solubilidad calculada en *a* por la reacción de formación de monohidróxido de la tabla 6.3?

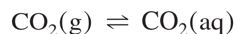
6.58. Imaginemos un planeta, que llamaremos Aragonoso (hecho en su mayoría del mineral aragonito, cuya composición es $CaCO_3$), cuya atmósfera contiene metano y dióxido de carbono, ambos a una presión de 0,10 bar. Los océanos están saturados en aragonito, y tiene una concentración de H^+ de $1{,}8 \times 10^{-7}$ M. Dados los siguien-

tes equilibrios, calcular cuántos gramos de calcio hay en dos litros de agua del océano de ese planeta.



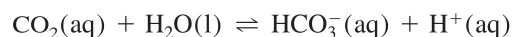
$$CACO_3(s, aragonito) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

$$K_{ps} = 6{,}0 \times 10^{-9}$$



$$CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(aq)$$

$$K_{CO_2} = 3{,}4 \times 10^{-2}$$



$$CO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + H^+(aq)$$

$$K_1 = 4{,}4 \times 10^{-7}$$



$$HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

$$K_2 = 4{,}7 \times 10^{-11}$$

¡No hay que asustarse! Al invertir la primera reacción, y combinarla con todas las demás, se cancelan entre sí.

Prácticas de laboratorio

E. Keszei, M. G. Takács y B. Vizkeleti, «A Straightforward Method to Determine Equilibrium Constants from Spectrophotometric Data», *J. Chem. Ed.,* **2000**, *77*, 927.

E. Junquera y E. Aicart, «An Easy and Fast Experiment for the Determination of the Equilibrium Constants of an Acid-Base Pair, Free and Complexed with a Molecular Receptor», *J. Chem. Ed.,* **2000**, *77*, 1215.

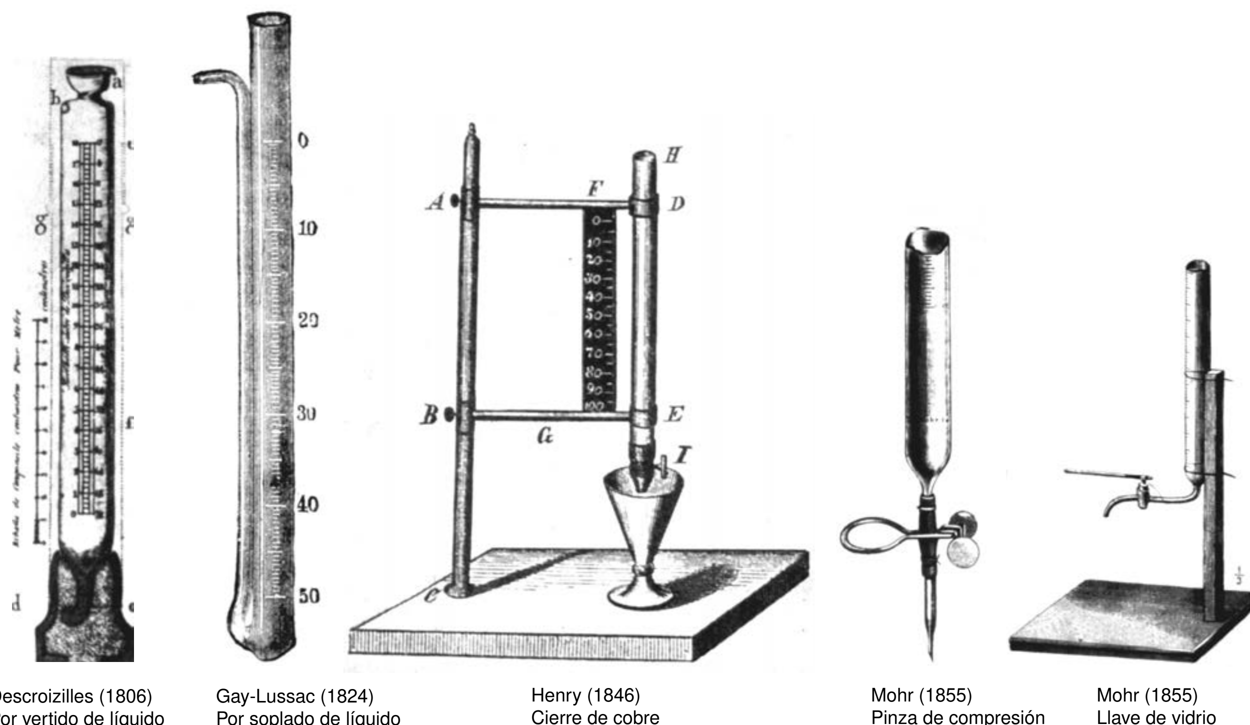
G. A. Ibañez, A. C. Olivieri y G. M. Escandar, «Determination of Equilibrium Constants of Metal Complexes from Spectrophotometric Measurements», *J. Chem. Ed.,* **1999**, *76*, 1277.

R. W. Ramette, «Formation of Monothiocyanatoiron(III): A Photometric Equilibrium Study», *J. Chem. Ed.,* **1963**, *40*, 71.

Valoraciones

7

Evolución de la bureta[1]



Descroizilles (1806)
Por vertido de líquido

Gay-Lussac (1824)
Por soplado de líquido

Henry (1846)
Cierre de cobre

Mohr (1855)
Pinza de compresión

Mohr (1855)
Llave de vidrio

Las buretas han aterrorizado a los estudiantes de Química analítica durante dos siglos. La bureta original de Descroizilles se usó casi de la misma manera que una probeta graduada. El agujero B en la parte alta se tapaba con un dedo para admitir aire y controlar así con exactitud el líquido que se vertía por el pico A. En la bureta de Gay-Lussac el líquido se vertía desde una tubuladura lateral de vidrio acodado. La boca de la bureta se cerraba con un tapón de corcho que tenía insertado un tubo de vidrio unido a un tubo de goma. El líquido fluía por la tubuladura lateral al soplar por el tubo de goma. Henry describió la primera bureta de vidrio con un cierre de cobre, pero este diseño nunca logró difundirse. La bureta de Mohr, con una pinza de bronce aplicada a un tubo de caucho, dominó en el análisis volumétrico durante 100 años. El único reactivo analítico común que era incompatible con la goma era el permanganato potásico. El tapón de vidrio, equivalente al actual de teflón, fue contemporáneo de la pinza de compresión, pero la llave no se perfeccionó ni se generalizó hasta mediados del siglo XX.

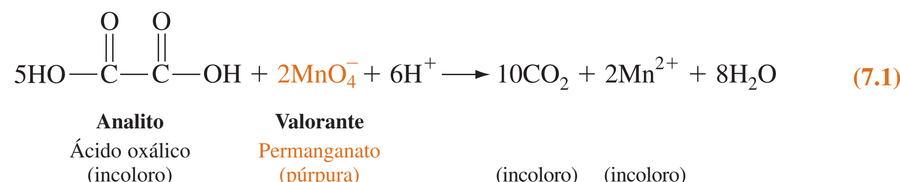
Un **análisis volumétrico** es cualquier procedimiento basado en la medida del volumen de reactivo necesario para que reaccione con el analito. En este capítulo trataremos los principios que se aplican a cualquier procedimiento volumétrico, y luego nos centraremos con más detalle en las valoraciones de precipitación. Además, introduciremos las valoraciones espectrofotométricas, que son especialmente útiles en Bioquímica. Un ejemplo de las posibilidades de las valoraciones de precipitación es el estudio que hicieron los estudiantes del Beloit College, quienes midieron durante varios años la concentración de Cl^- de arroyos locales, y cuyos resultados se muestran al margen en la página siguiente.

7.1 Valoraciones

En una **valoración** se añaden al analito incrementos de la disolución del reactivo —el **valorante**— hasta que la reacción se completa. A partir de la cantidad de valorante gastada, se puede calcular la cantidad de analito que debía haber en la muestra. El valorante normalmente se añade desde una bureta, como se muestra en la figura 7.1.

Los principales requisitos de una reacción para que sirva de base a una valoración son que tenga una constante de equilibrio grande y que transcurra rápidamente. Es decir, cada nuevo incremento de valorante debe consumirse completa y rápidamente por el analito hasta su total agotamiento. Las valoraciones más comunes están basadas en reacciones ácido-base, oxidación-reducción, formación de complejos y precipitación.

El **punto de equivalencia** es el punto en que la cantidad de valorante añadida es exactamente la necesaria para que reaccione estequiométricamente con el analito. Por ejemplo, 5 moles de ácido oxálico reaccionan con 2 moles de permanganato en disolución ácida caliente:



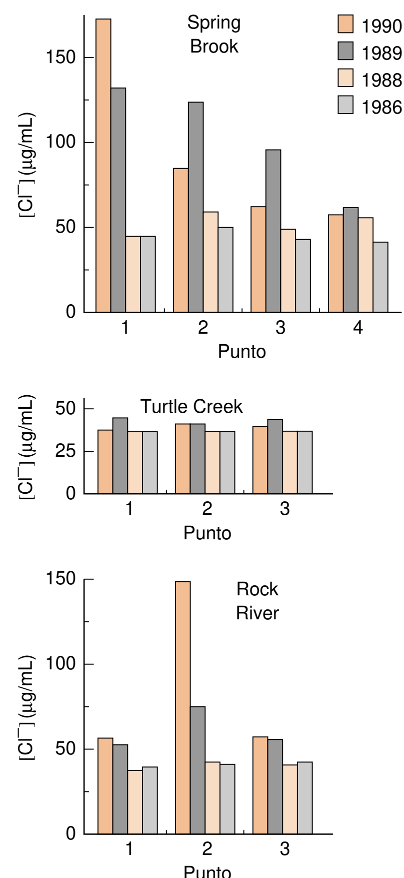
Si el problema contiene ácido oxálico 5,000 mM, el punto de equivalencia se alcanza cuando se han añadido 2,000 mM de MnO_4^-.

El punto de equivalencia es el resultado ideal (teórico) que se busca en una valoración. Lo que en realidad medimos es el **punto final,** que lo indica un brusco cambio de una propiedad física de la disolución. En la reacción 7.1, un punto final adecuado es la aparición brusca de color púrpura de permanganato en el matraz. Hasta el punto de equivalencia, el ácido oxálico consume todo el permanganato y la disolución permanece incolora. Después del punto de equivalencia, el MnO_4^- que ya no reacciona se acumula, hasta que hay bastante para poder verse. La *primera traza* de color púrpura señala el punto final. Cuanto mayor sensibilidad tenga la vista, más cerca del punto de equivalencia estará el punto final medido. En este caso particular, el punto final no puede ser exactamente igual al punto de equivalencia, porque se necesita un pequeño exceso de MnO_4^-, respecto al necesario para reaccionar con el ácido oxálico, para que se pueda ver el color púrpura.

Entre los métodos para determinar cuándo ha sido consumido el analito se pueden citar: (1) detectar un cambio brusco de voltaje o de corriente entre un par de electrodos (figura 7.9); (2) observar un cambio de color del indicador (lámina en color número 2); y (3) seguimiento de la absorción de la luz (figura 7.5). Un **indicador** es un compuesto con una propiedad física (normalmente el color), que cambia bruscamente en las proximidades del punto de equivalencia. El cambio lo causa la desaparición del analito o la aparición del exceso de valorante.

La diferencia entre el punto final y el punto de equivalencia es el **error de valoración**, que prácticamente es inevitable. Escogiendo una propiedad física cuyo cambio sea fácilmente observable (como el cambio de color del indicador, la absorbancia óptica de un reactivo o del producto, o el pH), es posible conseguir que el punto final esté muy próximo al punto de equivalencia. Normalmente es posible estimar el error de la valoración con una **valoración de blanco**, que consiste en realizar el mismo procedimiento pero sin el analito. Por ejemplo, una disolución que no contiene ácido oxálico podría valorarse con permanganato potásico para ver cuánto reactivo se necesita para observar el color púrpura. Este volumen del MnO_4^- se resta del volumen observado en la valoración analítica.

La validez de un resultado analítico depende de que se sepa la cantidad de uno de los reactivos usados. La concentración del valorante se conoce si fue preparada disolviendo una cantidad conocida de reactivo puro en un volumen conocido de disolución. En ese caso, el reactivo se llama un **patrón primario**, porque es suficientemente puro para ser pesado y usado directamente. Un patrón primario debe tener una pureza del 99,9% o más. No debe descomponerse en las condiciones normales de almacenamiento, y debe ser estable al calor y al vacío, porque es preciso secarlo, para eliminar trazas de agua adsorbida de la atmósfera. En la tabla 29.1 se dan patrones primarios de muchos elementos. En el recuadro 7.1 se trata a pureza de los reactivos. El recuadro 3.1 explica lo que son los materiales



Concentraciones de cloruro en arroyos de Beloit, Wisconsin, medidas por valoración de precipitación. Spring Brook tiene el caudal más pequeño y la mayor variabilidad de año a año. El punto 2 de Rock Creek recibe vertidos de sal de las calles de la ciudad algunos años. [G. Lisensky y K. Reynolds, «Chloride in Natural Waters», *J. Chem. Ed.,* **1991**, *68*, 334.]

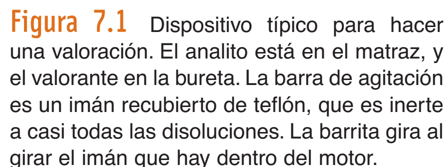


Figura 7.1 Dispositivo típico para hacer una valoración. El analito está en el matraz, y el valorante en la bureta. La barra de agitación es un imán recubierto de teflón, que es inerte a casi todas las disoluciones. La barrita gira al girar el imán que hay dentro del motor.

estándar de referencia del U.S. National Insitute of Standards and Technology, que permiten que los laboratorios puedan comprobar la exactitud de sus procedimientos.

De muchos valorantes usados, como el HCl, no se dispone de un patrón primario. En su lugar, se usa una disolución que tiene aproximadamente la concentración deseada y se valora con un patrón primario. Por este procedimiento, llamado **estandarización**, se determina la concentración del valorante destinado a un análisis. Se dice entonces que el valorante es una **disolución estándar**. En todos los casos la validez de los resultados analíticos, en definitiva, depende de la composición de un patrón primario.

En una **valoración directa,** el valorante se añade al analito hasta completar la reacción. Ocasionalmente es deseable hacer una **valoración por retroceso**, en la que se añade al analito un *exceso* de un reactivo estándar, y se usa un segundo reactivo estándar para valorar el exceso del primer reactivo. Las valoraciones por retroceso se usan cuando el punto final de la valoración por retroceso es más claro que el de la valoración directa, o cuando se necesita un exceso del primer reactivo para llevar a cabo por completo la reacción con el analito. Para apreciar la diferencia entre valoraciones directas y por retroceso, la valoración de adición de permanganato al oxálico, según la reacción 7.1, es una valoración directa. En una valoración por retroceso se añade un *exceso* conocido de permanganato para consumir todo el ácido oxálico; y luego se valora por retroceso el exceso de permanganato con disolución estándar de Fe^{2+}, para medir cuánto permanganato ha quedado después de la reacción con el ácido oxálico.

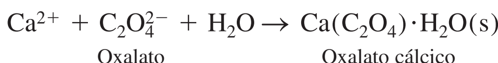
7.2 Cálculos en valoraciones

En esta sección se estudian ejemplos que ilustran cálculos estequiométricos en análisis volumétrico. El paso clave es *relacionar los moles de valorante con moles de analito*. Además introducimos la valoración de Kjeldahl como un procedimiento volumétrico representativo y ampliamente usado.

Ejemplo Estandarización del valorante seguido del análisis de la muestra desconocida

El contenido en Ca de una muestra de orina se puede determinar por el siguiente procedimiento:

Paso 1. Se precipita el Ca^{2+} en forma de oxalato cálcico en medio básico:



$$\underset{\text{}}{Ca^{2+}} + \underset{\text{Oxalato}}{C_2O_4^{2-}} + H_2O \rightarrow \underset{\text{Oxalato cálcico}}{Ca(C_2O_4)\cdot H_2O(s)}$$

Paso 2. Después, el precipitado se lava con agua de hielo para eliminar el oxalato libre, y se disuelve el sólido en ácido dando Ca^{2+} y $H_2C_2O_4$.

Paso 3. El ácido oxálico disuelto se calienta a 60 °C, y se valora con permanganato potásico estándar hasta que se observa el punto final púrpura de la reacción 7.1.

Estandarización. Supongamos que se disuelven 0,356 2 g de $Na_2C_2O_4$ en un matraz volumétrico de 250,0 mL. Si 10,00 mL de esta disolución necesitan 48,36 mL de disolución de $KMnO_4$ en su valoración, hallar la molaridad de la disolución de permanganato.

SOLUCIÓN La concentración de la disolución de oxalato es

$$\frac{0{,}356\ 2\ \text{g}\ Na_2C_2O_4 / (134{,}00\ \text{g}\ Na_2C_2O_4/\text{mol})}{0{,}250\ 0\ \text{L}} = 0{,}010\ 63_3\ \text{M}$$

Los moles de $C_2O_4^{2-}$ en 10,00 mL son (0,01063$_3$ mol/L)(0,01000 L) =1,063$_3$ × 10^{-4} mol = 0,1063$_3$ mmol. La reacción 7.1 requiere 2 moles de permanganato por cada 5 moles de oxalato. Por tanto, el permanganato consumido debe haber sido

$$\text{Moles de } MnO_4^- = \left(\frac{2\ \text{mol}\ MnO_4^-}{5\ \text{mol}\ C_2O_4^{2-}}\right)(\text{mol}\ C_2O_4^{2-}) = 0{,}042\ 53_1\ \text{mmol}$$

La reacción 7.1 requiere 2 mol de MnO_4^- por cada 5 mol de $C_2O_4^{2-}$.

Recuadro 7.1 Reactivos químicos y patrones primarios

Las sustancias químicas comerciales son de diferentes grados de pureza. En Química analítica normalmente se usan **reactivos de análisis** que cumplen las especificaciones de pureza del Comité de reactivos analíticos de la American Chemical Society (ACS).[2] A veces la «calidad de reactivo» cumple simplemente los estándares de pureza dados por el fabricante. Los frascos de reactivo llevan una etiqueta que especifica las impurezas según un análisis real del lote. Por ejemplo, el análisis real de un lote de sulfato de cinc puede ser el siguiente:

$ZnSO_4$	Reactivo ACS	Análisis del lote:
Pureza: 100,6%	Fe: 0,000 5%	Ca: 0,001%
Materia insoluble: 0,002%	Pb: 0,002 8%	Mg: 0,000 3%
pH de una disolución al 25°C: 5,6	Mn: 0,6 ppm	K: 0,002
Amonio: 0,000 8%	Nitrato: 0,000 4%	Na: 0,003%
Cloruro: 1,5 ppm		

Una pureza del 100,6% significa que un análisis especificado de uno de los componentes mayoritarios dio como resultado 100,6% del valor teórico. Por ejemplo, si el $ZnSO_4$ está contaminado con $Zn(OH)_2$ que tiene una masa molecular menor, el ensayo de determinación de Zn^{2+} dará un resultado mayor que para $ZnSO_4$ puro. Los contenidos de impurezas normalmente se expresan en % en peso. A los productos menos puros, que por lo general no son adecuados para análisis, se les designa como «químicamente puros» (CP), «prácticos», «purificados» o «técnicos».

A unos pocos productos químicos que se venden en alto grado de pureza se les llama de *calidad patrón primario.* Mientras que la pureza de un dicromato potásico de calidad reactivo de análisis puede ser ≥99,0%, según el análisis de su lote, un $K_2Cr_2O_7$ patrón primario debe estar entre 99,95-100,05%. Además de su gran pureza, otro parámetro de calidad de los patrones primarios es que son indefinidamente estables.

Los reactivos utilizados en **análisis de trazas** (análisis de especies que se encuentran a niveles de ppm y aun menores), no deben contener impurezas por encima de niveles extremadamente bajos. Con esta finalidad se usan ácidos purísimos y muy caros, como HNO_3 o HCl «de calidad para análisis de trazas», para disolver las muestras. Se debe prestar mucha atención a que los reactivos y los recipientes no puedan contener impureza por encima de las que se pretende medir.

Para proteger la pureza de los reactivos químicos se debe:

- Evitar introducir espátulas en los frascos. En lugar de eso, pasar un poco a un recipiente limpio (o en un papel satinado), y de ahí tomar la cantidad que se precise.
- No devolver nunca al frasco del reactivo lo que no se haya usado.
- Volver a tapar frasco tan pronto se pueda, para proteger el reactivo del polvo.
- No poner nunca sobre la mesa del laboratorio el tapón de vidrio de un reactivo líquido. Mantenerlo en la mano o dejarlo en un sitio limpio (por ejemplo, en un frasco limpio) mientras se vierte el reactivo.
- Guardar los productos químicos en un lugar frío y seco. No exponerlos innecesariamente a la luz solar.

La concentración de MnO_4^- en el valorante es, pues,

$$\text{Molaridad de } MnO_4^- = \frac{0{,}042\ 53_1 \text{ mmol}}{48{,}36 \text{ mL}} = 8{,}794_7 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Hay que tener en cuenta que $\frac{\text{mmol}}{\text{mL}}$ es igual a $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$.

Análisis de una muestra desconocida El Ca en 5 mL de una muestra de orina se precipitó, se redisolvió, y luego consumió 16,17 mL de disolución estándar de MnO_4^-. Hallar la concentración de Ca^{2+} en la orina.

SOLUCIÓN En 16,17 mL de MnO_4^- hay (0,016 17 L)($8{,}794_7 \times 10^{-4}$ mol/L) = $1{,}422_1 \times 10^{-5}$ mol MnO_4^-. Esta cantidad reaccionará con

$$\text{Moles de } C_2O_4^{2-} = \left(\frac{5 \text{ mol } C_2O_4^{2-}}{2 \text{ mol } MnO_4^-}\right)(\text{mol } MnO_4^-) = 0{,}035\ 55_3 \text{ mmol}$$

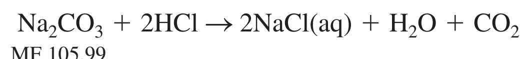
La reacción 7.1 requiere 5 moles de $C_2O_4^{2-}$ por cada 2 moles de MnO_4^-.

Dado que hay un ion oxalato por cada ion de calcio en el compuesto $Ca(C_2O_4) \cdot H_2O$, debe haber $0{,}035\,55_3$ mmol de Ca^{2+} en los 5 mL de orina.

$$[Ca^{2+}] = \frac{0{,}035\ 55_3 \text{ mmol}}{5{,}00 \text{ mL}} = 0{,}007\ 11_1 \text{ M}$$

Ejemplo Valoración de una mezcla

Una mezcla sólida que pesa 1,372 g y que contiene sólo carbonato sódico y bicarbonato sódico consume 29,11 mL de HCl 0,734 4 M en su valoración completa:



$$\underset{\text{MF } 105{,}99}{Na_2CO_3} + 2HCl \rightarrow 2NaCl(aq) + H_2O + CO_2$$



$$\underset{\text{MF } 84{,}01}{NaHCO_3} + HCl \rightarrow NaCl(aq) + H_2O + CO_2$$

Hallar la masa de cada componente en la mezcla.

Para hallar dos incógnitas hay que disponer de dos elementos independientes de información. En este ejemplo, los dos elementos de información son la masa de la mezcla y el volumen de valorante.

SOLUCIÓN Designemos los gramos de Na_2CO_3 por x, y los gramos de $NaHCO_3$ por $(1{,}372 - x)$. Los moles de cada componente deben ser

$$\text{Moles de } Na_2CO_3 = \frac{x \text{ g}}{105{,}99 \text{ g/mol}} \qquad \text{Moles de } NaHCO_3 = \frac{(1{,}372 - x)\text{ g}}{84{,}01 \text{ g/mol}}$$

Sabemos que el número total de moles del HCl consumido fue (0,029 11 L)(0,734 4 M) = 0,021 38 mol. De la estequiometría de las dos reacciones, podemos decir que

$$2\,(\text{moles de } Na_2CO_3) + \text{moles de } NaHCO_3 = 0{,}021\,38$$

$$2\left(\frac{x}{105{,}99}\right) + \frac{1{,}372 - x}{84{,}01} = 0{,}021\,38 \quad \Rightarrow \quad x = 0{,}724 \text{ g}$$

La mezcla contiene 0,724 g de Na_2CO_3 y 1,372 − 0,724 = 0,648 g de $NaHCO_3$.

Determinación de nitrógeno por el método de Kjeldahl

Introducido en 1883, la **determinación de nitrógeno por el método de Kjeldahl** sigue siendo uno de los métodos más exactos usados para determinar nitrógeno en sustancias como proteínas, leche, cereales y harinas.[3] Primero se *digiere* (se descompone y disuelve) el sólido en ácido sulfúrico a ebullición, que convierte el nitrógeno en ion amonio, NH_4^+, y oxida los demás elementos presentes.

Cada átomo de N en el material de partida se convierte en un ion NH_4^+.

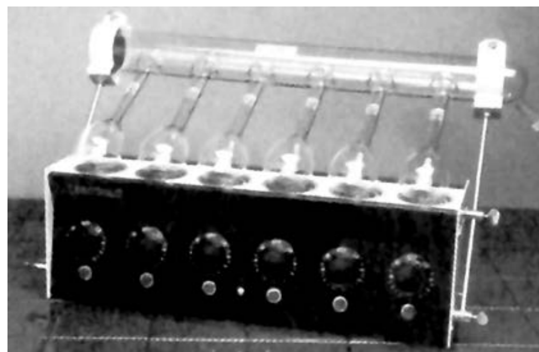


$$\text{Digestión Kjeldahl:} \qquad \text{C, H, N orgánicos} \xrightarrow[H_2SO_4]{\text{a ebullición}} NH_4^+ + CO_2 + H_2O \qquad (7.2)$$

Compuestos de mercurio, cobre y selenio catalizan la digestión. Para acelerar la reacción se eleva el punto de ebullición del ácido sulfúrico concentrado (98% p) (338 °C), añadiendo K_2SO_4. La digestión se lleva a cabo en un *matraz* Kjeldahl, de cuello largo (figura 7.2), que impide pérdidas de muestra por salpicadura. Una alternativa moderna de los matraces Kjeldahl es usar ácido sulfúrico y agua en una bomba de presión para microondas, como la que se muestra en la figura 28.7.



a)



b)

Figura 7.2 *a*) Matraz de digestión por el método de Kjeldahl, de cuello largo, para minimizar pérdidas por salpicaduras. *b*) Dispositivo de 6 bocas para múltiples muestras que asegura la extracción de humos. [Fisher Scientific, Pittsburgh, PA.]

Una vez que se ha completado la digestión, se alcaliniza la disolución que contiene NH_4^+, y se arrastra con corriente de vapor el NH_3 formado a un matraz que contiene una cantidad conocida de HCl (figura 7.3). El exceso del HCl que no ha reaccionado se valora a continuación con NaOH estándar para determinar cuánto HCl consume el NH_3 formado.



Neutralización de NH_4^+: $NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3(g) + H_2O$ **(7.3)**



Destilación de NH_3 recogido en HCl estándar $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$ **(7.4)**



Valoración del HCl que no ha reaccionado con NaOH $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ **(7.5)**

Ejemplo Análisis mediante digestión Kjeldahl

Una proteína típica contiene 16,2% p de nitrógeno. Se digiere una alícuota de 0,500 mL de una disolución de proteína, y el NH_3 liberado se recoge por destilación en 10,00 mL de HCl 0,02140 M. El HCl en exceso consume 3,26 mL de NaOH 0,0198 M en su valoración. Hallar la concentración de proteína (mg de proteína/mL) en la muestra original.

SOLUCIÓN La cantidad inicial de HCl en el matraz colector es (10,00 mL)(0,02140 mmol/mL) = 0,2140 mmol. El NaOH consumido en la valoración del HCl en exceso, según la reacción 7.5, es (3,26 mL)(0,0198 mmol/mL) = 0,0645 mmol. La diferencia, 0,2140 − 0,0645 = 0,1495 mmol debe ser igual a la cantidad de NH_3 producido en la reacción 7.3, y recogido por destilación en HCl.

Puesto que 1 mol de N produce un mol de NH_3, debe haber 0,1495 mmol de nitrógeno en la proteína, correspondiente a

$$(0{,}149\,5 \text{ mmol})\left(14{,}006\,74 \frac{\text{mg N}}{\text{mmol}}\right) = 2{,}093 \text{ mg N}$$

Si la proteína contiene 16,2% p de N_2 debe haber

$$\frac{2{,}093 \text{ mg N}}{0{,}162 \text{ mg N/mg proteína}} = 12{,}9 \text{ mg proteína} \Rightarrow \frac{12{,}9 \text{ mg proteína}}{0{,}500 \text{ mL}} = 25{,}8 \frac{\text{mg proteína}}{\text{mL}}$$

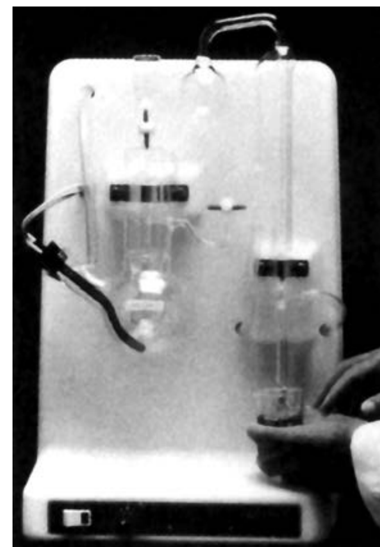


Figura 7.3 Unidad de destilación para el método de Kjeldahl, que emplea un calentador de inmersión eléctrico para llevar a cabo la destilación en 5 minutos. El vaso de la derecha, con una disolución estándar de HCl, recoge el NH_3 liberado. [Con autorización de Fisher Scientific, Pittsburgh, PA.]

Fuente de proteína	Nitrógeno % en peso
carne	16,0
plasma sanguíneo	15,3
leche	15,6
harina	17,5
huevos	14,9

FUENTE: D. J. HOLME y H. PECK, *Analytical Biochemistry,* 3rd ed. (Nueva York: Addison-Wesley Longman, 1998), p. 388.

7.3 Valoraciones espectrofotométricas

El curso de una valoración se puede seguir de cualquier manera que nos permita determinar cuándo se alcanza el punto de equivalencia. En el capítulo 5 usamos la absorción de la luz para construir una curva de calibrado en un análisis químico. Ahora usaremos la absorción de la luz de una manera semejante para seguir el curso de una valoración.

Una disolución de una proteína que transporta hierro, la transferrina (figura 7.4) puede valorarse con hierro para medir el contenido de transferrina. La transferrina sin hierro, lla-

La absorción de luz se trata en los apartados 18-1 y 18-2.

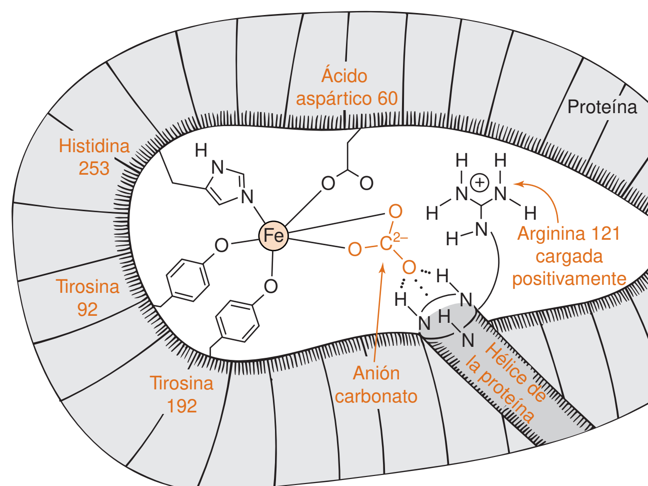
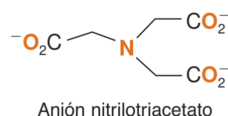


Figura 7.4 Los dos puntos de la transferrina donde se une el hierro están localizados en la base de una hendidura de la proteína, como se muestra esquemáticamente en este diagrama. El hierro(III) se une a un átomo de N del aminoácido histidina y a 3 átomos de oxígeno de la tirosina y del ácido aspártico. La quinta y sexta posición de coordinación del metal están ocupadas por átomos de oxígeno del anión carbonato (CO_3^{2-}), que a su vez está anclado por interacciones electrostáticas con el aminoácido arginina, cargado positivamente, y mediante puentes de H al tramo en hélice de la proteína. Cuando una célula recibe transferrina, la pasa al compartimiento de pH 5,5. Entonces el H^+ reacciona con el ligando carbonato, convirtiéndolo en HCO_3^- y H_2CO_3, y liberando Fe^{3+} de la proteína. [Adaptado de E. N. BAKER, B. F. ANDERSON, H. M. BAKER, M. HARIDAS, G. E. NORRIS, S. V. RUMBALL y C. A. SMITH, «Metal and Anion Binding Sites in Lactoferrin and Related Proteins», *Pure Appl. Chem.*, **1990**, *62*, 1067.]

El nitrilotriacetato férrico es soluble a pH neutro. En ausencia de nitriloacetato, el Fe^{3+} precipita en forma de $Fe(OH)_3$ en solución neutra. El nitrilotriacetato se enlaza con el Fe^{3+} a través de los cuatro átomos que se muestran con **caracteres gruesos** en la figura.



Anión nitrilotriacetato

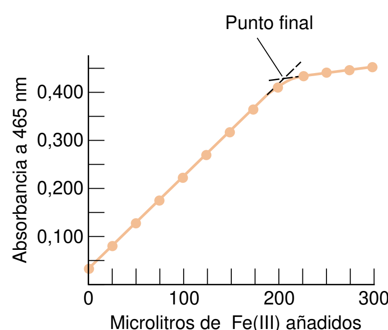
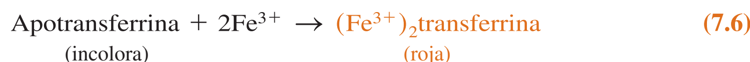


Figura 7.5 Valoración espectrofotométrica de transferrina con nitrilotriacetato férrico. Se corrige la absorbancia, como si no hubiese habido dilución. La absorbancia inicial de la disolución, antes de añadir el hierro se debe a una impureza coloreada.

mada apotransferrina, es incolora. Cada molécula, de una masa molecular de 81 000, se enlaza con 2 iones Fe^{3+}. Cuando el hierro se une a la proteína, aparece un color rojo, con un máximo de absorbancia a la longitud de onda de 465 nm. La absorbancia es proporcional a la concentración de hierro unido a la proteína. Por consiguiente, se puede usar la absorbancia para seguir el curso de una valoración de una cantidad desconocida de apotransferrina con una disolución estándar de hierro(III),



La figura 7.5 muestra la valoración de 2,000 mL de apotransferrina con disolución $1{,}79 \times 10^{-3}$ M de nitrilotriacetato férrico. A medida que se añade el hierro a la proteína, va apareciendo el color rojo, y aumenta la absorbancia. Cuando la proteína se satura de hierro, ya no se puede formar más color, y la curva disminuye de pendiente. La intersección extrapolada de las dos porciones rectas de la curva de valoración, a 203 μL en la figura 7.5, se toma como punto final. La absorbancia continúa creciendo suavemente después del punto de equivalencia, porque el nitrilotriacetato férrico presenta alguna absorbancia a 465 nm.

Para representar la gráfica de la figura 7.5 se tiene que tener en cuenta la dilución, porque el volumen es diferente en cada punto. Cada punto de la gráfica representa la absorbancia que sería observada *si la disolución no hubiese sido diluida respecto a su volumen inicial de 2,00 mL.*

$$\text{Absorbancia corregida} = \left(\frac{\text{volumen total}}{\text{volumen inicial}}\right)(\text{absorbancia observada}) \qquad (7.7)$$

Ejemplo Corrección de la absorbancia por efecto de la dilución

La absorbancia medida después de añadir 125 μL (= 0,125 mL) de nitrilotriacetato férrico a 2,000 mL de apotransferrina fue 0,260. Calcular la absorbancia corregida tal como se debe representar en la figura 7.5.

SOLUCIÓN El volumen total fue 2,000 + 0,125 = 2,125 mL. Si el volumen hubiese sido 2,000 mL, la absorbancia hubiera sido mayor de 0,260 en un factor de 2,125/2,000

$$\text{Absorbancia corregida} = \left(\frac{2{,}125\text{ mL}}{2{,}000\text{ mL}}\right)(0{,}260) = 0{,}276$$

La absorbancia representada en la figura 7.5 es 0,276.

7.4 La curva de valoración por precipitación

Se describe a continuación en detalle una valoración de precipitación, como una ilustración de los principios válidos para todas las valoraciones. Primero se estudia cómo varían las concentraciones de analito y valorante durante una valoración, y después se deducen ecuaciones útiles para predecir las curvas de valoración. Hay al menos dos buenas razones para saber calcular cómo se trazan las curvas de valoración. Una es comprender las reacciones químicas que tienen lugar durante una valoración. Y otra es aprender a controlar las condiciones experimentales que influyen en la calidad de una valoración analítica. Por ejemplo, ciertas valoraciones hechas a un pH erróneo pueden dar un punto final no claro. En las valoraciones de precipitación, las concentraciones de analito y valorante y la magnitud K_{ps} afectan a la brusquedad del punto final. En las valoraciones ácido-base (capítulo 12) y en las de oxidación-reducción (capítulo 16), necesitamos calcular la curva de la valoración teórica para elegir un indicador apropiado.

La *curva de valoración* es una representación gráfica de cómo varía la concentración de uno de los reactivos a medida que se añade el valorante. Puesto que la concentración varía varios órdenes de magnitud, resulta muy útil representar la función p:

$$\textit{función p:} \quad pX = -\log_{10}[X] \qquad (7.8)$$

donde $[X]$ es la concentración de X.

En el capítulo 8 definimos correctamente la función p en términos de actividades, en lugar de concentraciones. De momento, consideramos $pX = -\log[X]$

Consideremos la valoración de 25,00 mL de yoduro I^- 0,100 0 M con Ag^+ 0,050 00 M



$$I^- + Ag^+ \rightarrow AgI(s) \qquad (7.9)$$

y supongamos que vamos midiendo la concentración de Ag^+ con un electrodo. La reacción 7.9 es la inversa de la de disolución de AgI(s), cuyo producto de solubilidad es francamente pequeño.



$$AgI(s) \rightleftharpoons Ag^+ + I^- \qquad K_{ps} = [Ag^+][I^-] = 8{,}3 \times 10^{-17} \qquad (7.10)$$

Dado que la constante de equilibrio de la reacción 7.9 usada en la valoración es grande ($K = 1/K_{ps} = 1{,}2 \times 10^{16}$) el equilibrio está muy desplazado a la derecha. Es pues razonable decir que cada alícuota de Ag^+ reacciona completamente con I^-, dejando sólo una pequeñísima cantidad de Ag^+ en disolución. En el punto de equivalencia se da un aumento repentino de la concentración de Ag^+, porque todo el I^- se ha consumido, y seguimos añadiendo Ag^+ a la disolución.

¿Qué volumen de valorante Ag^+ se necesita para alcanzar el punto de equivalencia? Para calcular este volumen, que designamos por V_e, primero advertimos que un mol de Ag^+ reacciona con un mol de I^-

V_e = volumen de valorante en el punto de equivalencia.

$$\underbrace{(0{,}025\ 00\ L)(0{,}100\ 0\ mol\ I^-/L)}_{mol\ I^-} = \underbrace{(V_e)(0{,}050\ 00\ mol\ Ag^+/L)}_{mol\ Ag^+}$$

$$\Rightarrow \quad V_e = 0{,}050\ 00\ L = 50{,}00\ mL$$

La curva de valoración tiene tres regiones distintas, dependiendo de si nos encontramos antes, en o después del punto de equivalencia. Consideremos cada una de estas tres regiones por separado.

Al final, deduciremos una única ecuación unificada para utilizar en una hoja de cálculo, que incluye a todas las regiones de la curva de valoración. Para entender la química de una valoración, es razonable fragmentar la curva en tres regiones que se pueden caracterizar por ecuaciones aproximadas fáciles de usar con una calculadora.

Antes del punto de equivalencia

Consideremos el punto en que se han añadido 10,00 mL de Ag^+. Dado que hay más moles de I^- que de Ag^+, en este punto prácticamente todo el Ag^+ se ha gastado para producir AgI(s). Deseamos hallar esa pequeñísima concentración de Ag^+, después de la reacción con el yoduro. Un modo de hacer esto es imaginar que la reacción 7.9 se ha completado, y que algo de AgI se redisuelve (reacción 7.10). La solubilidad de Ag^+ se determina por la concentración de I^- que queda en la disolución:

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[I^-]} \qquad (7.11)$$

Cuando $V < V_e$, la concentración de I^- que no ha reaccionado determina la solubilidad del AgI.

El yoduro libre en su mayor parte corresponde al I^- no precipitado por los 10,00 mL de Ag^+. Comparado con él, el I^- debido a la disolución de AgI(s) es despreciable.

Hallemos la concentración del I^- no precipitado. Los moles de I^- que permanecen en disolución serán

$$\text{Moles de } I^- = \text{moles iniciales de } I^- - \text{moles de } Ag^+ \text{ añadidos}$$
$$= (0{,}025\ 00\ L)(0{,}100\ mol/L) - (0{,}010\ 00\ L)(0{,}050\ 00\ mol/L)$$
$$= 0{,}002\ 000\ mol\ I^-$$

Dado que el volumen es 0,035 00 L (25,00 mL + 10,00 mL) la concentración es

$$[I^-] = \frac{0{,}002\ 000\ mol\ I^-}{0{,}035\ 00\ L} = 0{,}057\ 14\ M \qquad (7.12)$$

La concentración de Ag^+ en equilibrio con esta cantidad de I^- es

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[I^-]} = \frac{8{,}3 \times 10^{-17}}{0{,}057\ 14} = 1{,}4_5 \times 10^{-15}\ M \qquad (7.13)$$

Finalmente, la función p, que buscamos, es

$$pAg^+ = -\log[Ag^+] = -\log[1{,}4_5 \times 10^{-15}] = 14{,}84 \qquad (7.14)$$

Damos la concentración de Ag^+ con dos cifras significativas, porque K_{ps} tiene también dos cifras significativas. Las dos cifras de Ag^+ pasan a las dos cifras de la *mantisa* de la función p, que se escribe correctamente como 14,84.

$$\log(\underbrace{1{,}4_5}_{\text{Dos cifras significativas}} \times 10^{-15}) = 14{,}\underbrace{84}_{\text{Dos dígitos en la mantisa}}$$

Las cifras significativas de un logaritmo se tratan en el apartado 3.2.

El cálculo paso a paso que hemos hecho es una forma tediosa de encontrar la concentración de yoduro. Hay un procedimiento más directo que vale la pena aprender. Recordar que $V_e = 50$ mL. Cuando se han añadido 10,00 mL de Ag^+, la reacción se ha completado en una quinta parte, porque los 10,00 mL son sólo la quinta parte de los 50,00 mL necesarios para completar la reacción. Por tanto, continúan sin reaccionar 4/5 partes de yoduro. Si no hubiera dilución, la concentración de yoduro sería 4/5 del valor original. Sin embargo, el volumen original de 25,00 mL ha aumentado a 35,00 mL. Si no se hubiera consumido yoduro, la concentración sería el valor original de yoduro por (25,00)/(35,00). Si tenemos en cuenta ambas cosas, la reacción y la dilución, podemos escribir

Vale la pena usar un cálculo directo.

$$[I^-] = \underbrace{\left(\frac{4{,}000}{5{,}000}\right)}_{\text{Fracción remanente}} \underbrace{(0{,}100\,0\text{ M})}_{\text{Concentración original}} \underbrace{\left(\frac{25{,}00}{35{,}00}\right)}_{\text{Factor de dilución}} = 0{,}057\,14\text{ M}$$

Volumen original de yoduro (25,00)
Volumen total de disolución (35,00)

El resultado es el mismo que el de la ecuación 7.12.

Ejemplo Aplicación del cálculo directo

Calculemos pAg^+ cuando el V_{Ag^+} (volumen añadido desde la bureta) es 49,00 mL.

SOLUCIÓN Dado que V_e=50,00 mL, la fracción de I^- que ha reaccionado es 49,00/50,00, y la fracción que queda sin reaccionar es 1,00/50,00. El volumen total es 25,00 + 49,00 = 74,00 mL

$$[I^-] = \underbrace{\left(\frac{1{,}00}{50{,}00}\right)}_{\text{Fracción que queda sin reaccionar}} \underbrace{(0{,}100\,0\text{ M})}_{\text{Concentración original}} \underbrace{\left(\frac{25{,}00}{74{,}00}\right)}_{\text{Factor de dilución}} = 6{,}76 \times 10^{-4}\text{ M}$$

$$[Ag^+] = K_{ps}/[I^-] = 1{,}2_3 \times 10^{-13}\text{ M}$$
$$pAg^+ = -\log[Ag^+] = 12{,}91$$

La concentración de Ag^+ es despreciable comparada con la concentración del I^- que no ha reaccionado, aun cuando la valoración se ha completado en un 98%.

En el punto de equivalencia

En este punto se ha añadido la cantidad exacta de Ag^+ necesaria para reaccionar con todo el I^-. Podemos imaginar que todo el AgI precipita, y se redisuelve algo, dando igual concentración de Ag^+ que de I^-. El valor de pAg^+ se halla introduciendo $[Ag^+] = [I^-] = x$ en el producto de solubilidad

Cuando $V = V_e$, la concentración de Ag^+ está determinada por la solubilidad del AgI puro. *Es el mismo problema que si se hubiese añadido AgI(s) a agua.*

$$[Ag^+][I^-] = K_{ps}$$
$$(x)(x) = 8{,}3 \times 10^{-17} \Rightarrow x = 9{,}1 \times 10^{-9} \Rightarrow pAg^+ = -\log x = 8{,}04$$

Este valor de pAg^+ es independiente de las concentraciones o volúmenes originales.

Después del punto de equivalencia

A partir del punto de equivalencia, la concentración de Ag^+ queda determinada casi por completo por el Ag^+ añadido *después* de este punto. Prácticamente todo el Ag^+ añadido *antes* del punto de equivalencia ha precipitado como AgI. Supongamos que el volumen $V_{Ag+} = 52{,}00$ mL, es decir, que se ha pasado 2,00 mL del punto de equivalencia. El cálculo procede como sigue:

Cuando $V > V_e$ la concentración de Ag^+ está determinada por el exceso de Ag^+ añadido desde la bureta.

$$\text{Moles de } Ag^+ = (0{,}002\,00\text{ L})(0{,}050\,00\text{ mol de } Ag^+/\text{L}) = 0{,}000\,100\text{ mol}$$
$$[Ag^+] = (0{,}000\,100\text{ mol})\,/\,(0{,}077\,00\text{ L}) = 1{,}30 \times 10^{-3}\text{ M} \Rightarrow pAg^+ = 2{,}89$$

Volumen total = 77,00 mL

Podríamos justificar estas 3 cifras significativas de la mantisa de pAg^+, porque hay ahora 3 cifras significativas en el valor de $[Ag^+]$. Pero para ser coherentes con los resultados anteriores, retenemos sólo dos cifras. Por lo general, por coherencia, expresaremos las funciones p con dos cifras decimales.

Un cálculo directo ahorra trabajo. La concentración de Ag^+ en la bureta es 0,050 00 M, y 2,00 mL de esta disolución se han diluido a (25,00 + 52,00) = 77,00 mL. Así pues, $[Ag^+]$ es

Cálculo directo.

$$[Ag^+] = \underbrace{(0{,}050\,00\text{ M})}_{\substack{\text{Concentración}\\ \text{inicial}\\ \text{de Ag}^+}} \underbrace{\left(\frac{2{,}00}{77{,}00}\right)}_{\substack{\text{Factor}\\ \text{de dilución}}} = 1{,}30 \times 10^{-3}\text{ M}$$

Volumen de plata en exceso (2,00); Volumen total de la disolución (77,00)

Forma de la curva de valoración

Las curvas de valoración de la figura 7.6 ilustran el efecto de la concentración de reactivo. El punto de equivalencia es el punto de máxima pendiente de la curva (pendiente negativa en este caso), y por consiguiente es un punto de inflexión (en el que la derivada segunda es 0)

$$\text{Máxima pendiente} \quad \frac{dy}{dx} \text{ tiene un valor máximo}$$

$$\text{Punto de inflexión :} \quad \frac{d^2y}{dx^2} = 0$$

En valoraciones de estequiometría 1:1 de los reactivos, el punto de equivalencia es el punto medio del salto de la curva de valoración. Esto es cierto también en valoraciones ácido-base, complexométricas y redox. Para estequiometrías distintas de 1:1, tales como $2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4(s)$ la curva no es simétrica en torno al punto de equivalencia. El punto de equivalencia no es el punto medio del salto de la curva, y no es un punto de inflexión. En la práctica se eligen condiciones tales que las curvas de valoración den un salto brusco, de modo que el punto de máxima variación sea una buena estimación del punto de equivalencia, independientemente de la estequiometría.

Una valoración *complexométrica* se basa en la formación de un ion complejo entre valorante y analito.

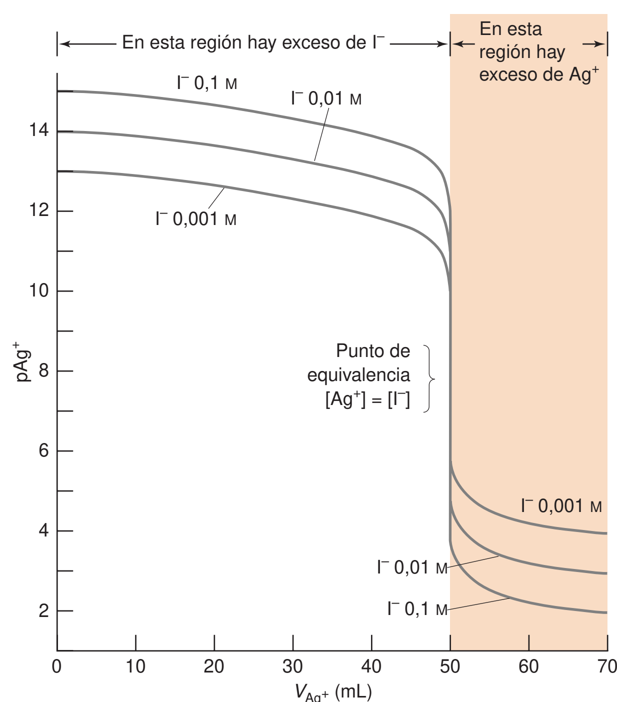


Figura 7.6 Curvas de valoración donde se ve el efecto de diluir los reactivos.

Curva más exterior: 25,00 mL de I^- 0,100 0 M valorados con Ag^+ 0,050 00 M.

Curva media: 25,00 mL de I^- 0,010 00 M valorados con Ag^+ 0,005 000 M.

Curva interior: 25,00 mL de I^- 0,001 000 M valorados con Ag^+ 0,000 500 0 M.

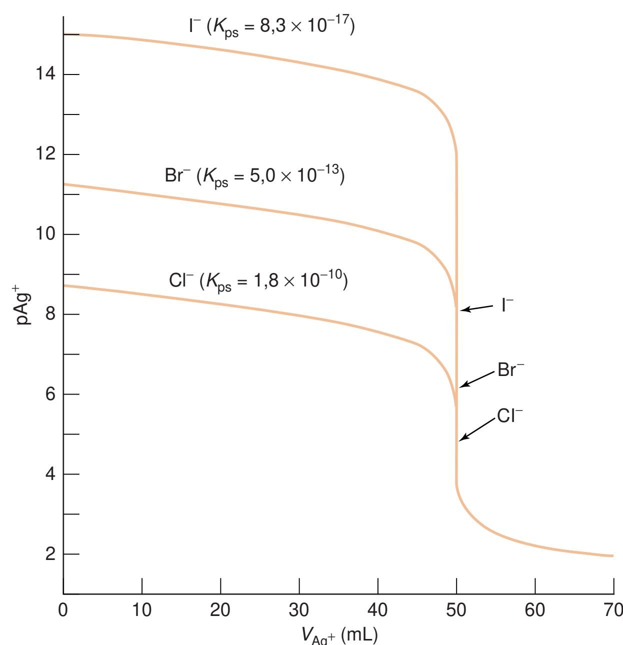


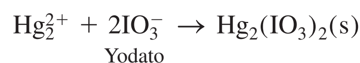
Figura 7.7 Curvas de valoración en que se ve el efecto de K_{ps}. Cada curva corresponde a la valoración de 25,00 mL de haluro 0,100 0 M valorado con Ag^+ 0,050 00 M. Los puntos de equivalencia se señalan con flechas.

En el punto de equivalencia, el salto de la curva de valoración es mayor para el precipitado menos soluble.

La figura 7.7 ilustra cómo afecta K_{ps} a la valoración de iones haluro. Cuanto menor es el producto de solubilidad, AgI, mayor es el cambio en el punto de equivalencia. Sin embargo, incluso en el caso del AgCl, el salto de la curva es suficientemente pronunciado para localizar el punto de equivalencia sin apenas incertidumbre. Cuanto mayor es la constante de la reacción usada en la valoración, tanto más pronunciado será el cambio de concentración en torno al punto de equivalencia.

Ejemplo Cálculo de las concentraciones durante una valoración de precipitación

Se valoran 25,00 mL de $Hg_2(NO_3)_2$ 0,041 32 M con KIO_3 0,057 89 M



$$Hg_2^{2+} + \underset{\text{Yodato}}{2IO_3^-} \rightarrow Hg_2(IO_3)_2(s)$$

El producto de solubilidad del $Hg_2(IO_3)_2$ es $1{,}3 \times 10^{-18}$. Calcular la concentración de Hg_2^{2+} en la disolución ***a*)** después de añadir 34,00 mL de KIO_3; ***b*)** después de añadir 36,00 mL de KIO_3; y ***c*)** en el punto de equivalencia.

SOLUCIÓN El volumen de yodato necesario para alcanzar el punto de equivalencia se calcula como sigue:

$$\text{Moles de } IO_3^- = \left(\frac{2 \text{ mol } IO_3^-}{1 \text{ mol } Hg_2^{2+}}\right)(\text{moles de } Hg_2^{2+})$$

$$\underbrace{(V_e)(0{,}057\,89 \text{ M})}_{\text{Moles de } IO_3^-} = \underbrace{2(25{,}00 \text{ mL})(0{,}041\,32 \text{ M})}_{\text{Moles de } Hg_2^{2+}} \quad \Rightarrow \quad V_e = 35{,}69 \text{ mL}$$

***a*)** Cuando $V = 34{,}00$ mL, la precipitación del Hg_2^{2+} todavía no es completa.

$$[Hg_2^{2+}] = \underbrace{\left(\frac{35{,}69 - 34{,}00}{35{,}69}\right)}_{\substack{\text{Fracción} \\ \text{sin valorar}}} \underbrace{(0{,}041\,32 \text{ M})}_{\substack{\text{Cncentración} \\ \text{inicial} \\ \text{de } Hg_2^{2+}}} \underbrace{\left(\frac{25{,}00}{25{,}00 + 34{,}00}\right)}_{\substack{\text{Factorde} \\ \text{dilución}}} = 8{,}29 \times 10^{-4} \text{ M}$$

(25,00: Volumen inicial de Hg_2^{2+}; 25,00 + 34,00: Volumen total de la disolución)

***b*)** Cuando $V = 36{,}00$ mL, la precipitación es completa. En ese punto nos hemos *pasado* del punto de equivalencia en $(36{,}00 - 35{,}69) = 0{,}31$ mL. La concentración del exceso de IO_3^- es

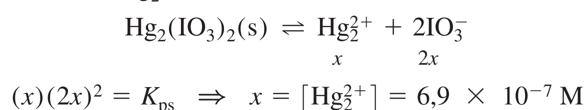
$$[IO_3^-] = \underbrace{(0{,}057\,89\ \text{M})}_{\substack{\text{Concentración}\\ \text{inicial}\\ \text{de } IO_3^-}} \underbrace{\left(\frac{0{,}31}{25{,}00 + 36{,}00}\right)}_{\substack{\text{Factor}\\ \text{de dilución}}} = 2{,}9 \times 10^{-4}\ \text{M}$$

(0,31: Volumen en exceso de IO_3^-; 25,00 + 36,00: Volumen total de la disolución)

La concentración de Hg_2^{2+} en el equilibrio con el sólido $Hg_2(IO_3)_2$ en presencia de esa cantidad de IO_3^-, es

$$[Hg_2^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[IO_3^-]^2} = \frac{1{,}3 \times 10^{-18}}{(2{,}9 \times 10^{-4})^2} = 1{,}5 \times 10^{-11}\ \text{M}$$

***c*)** En el punto de equivalencia se ha añadido exactamente la cantidad de $IO_3{}^-$ suficiente para reaccionar con todo el Hg_2^{2+}.



$$Hg_2(IO_3)_2(s) \rightleftharpoons \underset{x}{Hg_2^{2+}} + \underset{2x}{2IO_3^-}$$

$$(x)(2x)^2 = K_{ps} \quad \Rightarrow \quad x = [Hg_2^{2+}] = 6{,}9 \times 10^{-7}\ \text{M}$$

7.5 Valoración de una mezcla

Si se valora una mezcla de dos iones, precipita primero el menos soluble. Y si los productos de solubilidad son suficientemente distintos, la precipitación del primero puede ser casi completa antes de que comience a precipitar el segundo.

Consideremos la valoración de una disolución que contiene KI y KCl, usando como reactivo $AgNO_3$. Dado que $K_{ps}(AgI) \ll K_{ps}(AgCl)$, el Ag^+ precipitará antes al AgI. Al ir añadiendo más Ag^+ continúa precipitando I^-, sin afectar al Cl^-. Cuando la precipitación de I^- es casi completa, la concentración de Ag^+ aumenta bruscamente. A partir de entonces, cuando la concentración de Ag^+ aumenta suficientemente, empieza a precipitar AgCl, y la concentración $[Ag^+]$ va variando poco a poco de nuevo. Finalmente, cuando se ha consumido todo el Cl^-, se produce otro cambio brusco de $[Ag^+]$. Cualitativamente, son de esperar, pues, dos saltos en la curva de valoración. El primero corresponde al punto de equivalencia del AgI, y el segundo al punto de equivalencia del AgCl.

Cuando se valora una mezcla, precipita primero el producto con menor K_{ps}, si la estequiometría de los diferentes precipitados que se pueden formar es la misma.

La precipitación de I^- y Cl^- con Ag^+ produce dos saltos distintos en la curva de valoración. El primero corresponde a la reacción del I^-, y el segundo a la reacción del Cl^-.

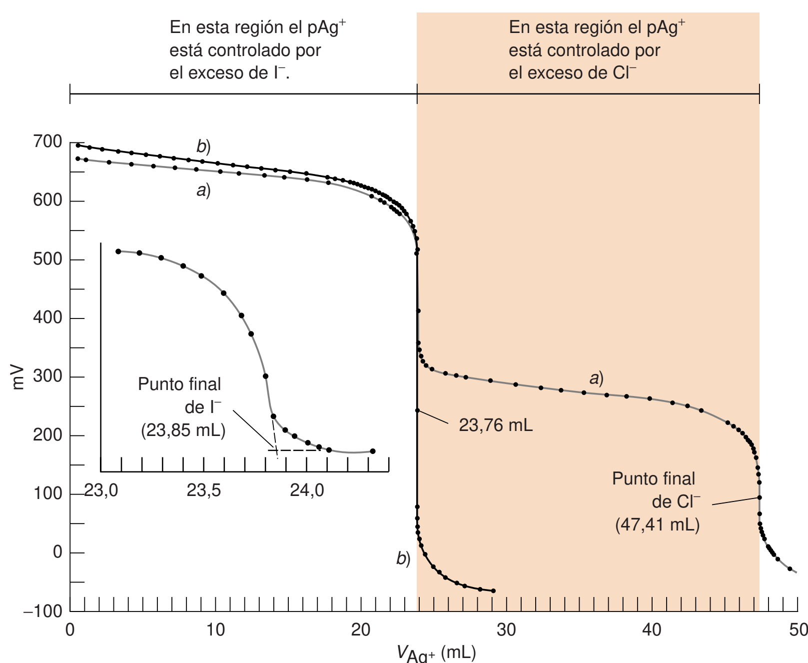


Figura 7.8 Curvas experimentales de valoración. *a*) Curva de valoración de 40,00 mL conteniendo KI 0,050 2 M y KCl 0,050 0 M, valorados con $AgNO_3$ 0,084 5 M. La gráfica pequeña es un detalle de la región de las proximidades del primer punto de equivalencia. *b*) Curva de valoración de 20 mL de I^- 0,100 4 M usando Ag^+ 0,084 5 M.

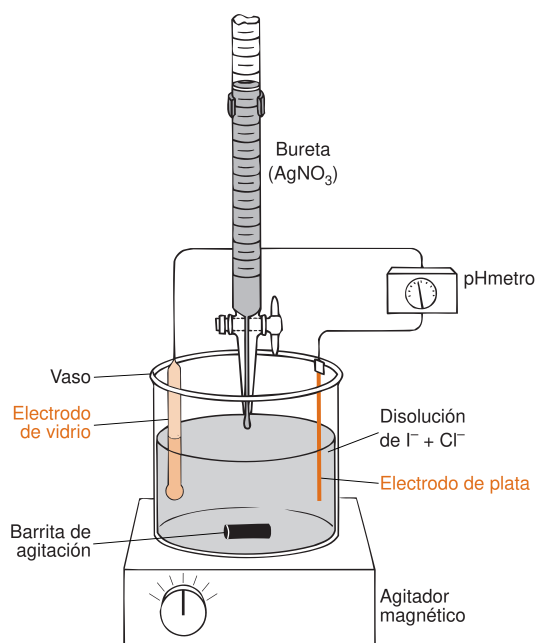


Figura 7.9 Aparato para trazar las curvas de valoración de la figura 7.8. El electrodo de plata responde a los cambios de concentración de Ag^+, y el electrodo de vidrio proporciona un potencial constante de referencia en esta experiencia. El voltaje medido cambia aproximadamente 59 mV cada vez que $[Ag^+]$ cambia en un factor de 10. Todas las disoluciones, incluida la de $AgNO_3$, se mantienen a pH 2,0, usando un tampón sulfato 0,010 M preparado con H_2SO_4 y KOH.

La figura 7.8 es una curva experimental correspondiente a esta valoración. El dispositivo utilizado para medir la curva aparece en la figura 7.9, y la teoría sobre cómo mide la concentración de Ag^+ se trata en el capítulo 15.

Antes que empiece a precipitar el Cl^-, los cálculos referentes a la precipitación de AgI son los mismos que los del apartado 7.4.

Como punto final de la valoración de I^- se toma la intersección del tramo de variación brusca de señal y el tramo prácticamente horizontal que se muestra en el detalle de la figura 7.8. La precipitación del I^- no es completamente íntegra cuando empieza a precipitar el Cl^- (como se puede comprobar por cálculo), de modo que el final del salto (la intersección indicada) es una mejor aproximación del punto de equivalencia que el punto medio del salto. Como punto final de la valoración de Cl^- se toma el punto medio del segundo tramo brusco, a 47,41 mL. Los moles de Cl^- que hay en la muestra corresponden a los moles de Ag^+ vertidos entre el primer y el segundo punto final. Es decir, se requieren 23,85 mL de Ag^+ para precipitar al I^-, y $(47{,}41 - 23{,}85) = 23{,}56$ mL de Ag^+ para precipitar el Cl^-.

Al comparar las curvas de valoración de mezclas I^-/Cl^- y de una disolución pura de I^-, como se hace en la figura 7.8, se observa que el punto final de una disolución de yoduro es 0,38% mayor que en la valoración de la mezcla I^-/Cl^-. Hay dos factores que contribuyen a esta diferencia de resultados. Uno es el error experimental aleatorio, que está siempre presente y que es tan probable que sea positivo como negativo. Y otro es la existencia de errores sistemáticos. El punto final de algunas valoraciones, especialmente en la valoraciones de mezclas Br^-/Cl^- es sistemáticamente de 0 a 3% mayor, dependiendo de las condiciones. Este error se atribuye a *coprecipitación* de AgCl con AgBr. La **coprecipitación** significa que, aun cuando no se ha sobrepasado la solubilidad del AgCl, algo de Cl se puede adsorber sobre el AgBr cuando precipita éste, arrastrando con él la correspondiente cantidad de Ag^+. Una elevada concentración de anión nitrato reduce el grado de coprecipitación (probablemente porque el nitrato compite con el Cl^- por los puntos de enlace).

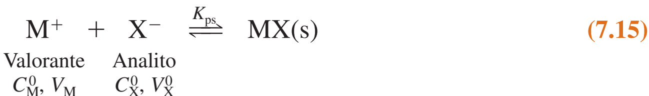
El segundo punto final de la figura 7.8 corresponde a la precipitación total de ambos haluros, que se presenta al valor esperado de V_{Ag^+}. La concentración de Cl^- hallada por la *diferencia* entre los dos puntos en la figura 7.8, será algo inferior a la teórica, porque el primer punto fue algo erróneo por exceso.

7.6 Cálculo de las curvas de valoración usando una hoja de cálculo

Hasta ahora se ha explicado la reacción química que tiene lugar en los diferentes estadios de una valoración de precipitación, y ya debemos saber calcular a mano la forma de la curva de valoración. Sin embargo, las hojas de cálculo son más potentes para hacer estos

cálculos, y están menos expuestas a error. Si no se dispone de una hoja de cálculo, se puede pasar por alto esta sección sin pérdida de continuidad.

Supongamos que se añaden V_M litros de catión M^+ (y de concentración inicial C_M^0) a V_X^0 litros de disolución, que contienen el anión X^- con una concentración C_X^0



$$\underset{\substack{\text{Valorante} \\ C_M^0,\ V_M}}{M^+} + \underset{\substack{\text{Analito} \\ C_X^0,\ V_X^0}}{X^-} \overset{K_{ps}}{\rightleftharpoons} MX(s) \qquad \textbf{(7.15)}$$

Se sabe que el total de moles de M añadido ($= C_M^0 \cdot V_M$) debe ser igual a los moles de M^+ que hay en la disolución ($= [M^+](V_M + V_X^0)$ más el número de moles precipitados MX(s). (Esta igualdad se llama un *balance de masas,* aunque realmente es un *balance de moles*). De una manera semejante, podemos escribir el balance de masas de X.

El *balance de masas* afirma que la suma de moles de todas las especies de un elemento en una mezcla es igual al total de moles que se disolvieron de ese elemento. El balance de masas se trata más adelante en el capítulo 9.

Balance de masas de M:
$$\underset{\substack{\text{Moles totales} \\ \text{de M añadido}}}{C_M^0 \cdot V_M} = \underbrace{[M^+](V_M + V_X^0)}_{\substack{\text{Moles de M} \\ \text{en disolución}}} + \underset{\substack{\text{Moles de M en} \\ \text{el precipitado}}}{\text{mol MX(s)}} \qquad \textbf{(7.16)}$$

Balance de masas de X:
$$\underset{\substack{\text{Moles totales} \\ \text{de X añadido}}}{C_X^0 \cdot V_X^0} = \underbrace{[X^-](V_M + V_X^0)}_{\substack{\text{Moles de X} \\ \text{en disolución}}} + \underset{\substack{\text{Moles de X en} \\ \text{el precipitado}}}{\text{mol MX(s)}} \qquad \textbf{(7.17)}$$

Se igualan los moles de MX(s) de la ecuación 7.16 y de MX(s) de la ecuación 7.17:

$$C_M^0 \cdot V_M - [M^+](V_M + V_X^0) = C_X^0 \cdot V_X^0 - [X^-](V_M + V_X^0)$$

que puede transformarse en:

Precipitación de X^- con M^+:
$$V_M = V_X^0 \left(\frac{C_X^0 + [M^+] - [X^-]}{C_M^0 - [M^+] + [X^-]} \right) \qquad \textbf{(7.18)}$$

La ecuación 7.18 relaciona el volumen añadido de M^+ con la concentración de $[M^+]$ y $[X^-]$ y con las constantes V_X^0, C_X^0 y C_M^0. Para usar la ecuación 7.18 en una hoja de cálculo, *introducir los valores de pM y calcular los valores correspondientes de* V_M, como se muestra en la figura 7.10 para la valoración de yoduro de la figura 7.7. Este modo de proceder es inverso a cómo se calcula normalmente la curva de valoración, según el cual conociendo V_M se calcula pM). La columna C de la figura 7.10 se calcula con la fórmula $[M^-] = 10^{-pM}$, y la columna D, mediante la fórmula $[X^-] = K_{ps} / [M^+]$. La columna E se calcula mediante la ecuación 7.18. El primer valor usado de pM (15,08) se elige por tanteo, que corresponda a un V_M pequeño. Se puede empezar como uno quiera. Si el valor inicial de pM es anterior al verdadero punto de partida, el valor de V_M en la columna E será negativo. En la práctica puede interesar más puntos que los que se muestran, y de ese modo obtener una curva de valoración más exacta.

En un apartado adicional, que hay en la página Web de este libro, se deduce una ecuación para hoja de cálculo para la valoración de una mezcla, como la de la figura 7.8.

	A	B	C	D	E
1	Valoración de I- con Ag+				
2					
3	Kps(AgI) =	pAg	[Ag+]	[I-]	Vm
4	8,30E-17	15,08	8,32E-16	9,98E-02	0,035
5	Vo =	15	1,00E-15	8,30E-02	3,195
6	25	14	1,00E-14	8,30E-03	39,322
7	Co(I) =	12	1,00E-12	8,30E-05	49,876
8	0,1	10	1,00E-10	8,30E-07	49,999
9	Co(Ag) =	8	1,00E-08	8,30E-09	50,000
10	0,05	6	1,00E-06	8,30E-11	50,001
11		4	1,00E-04	8,30E-13	50,150
12		3	1,00E-03	8,30E-14	51,531
13		2	1,00E-02	8,30E-15	68,750
14	C4 = 10^-B4				
15	D4 = $A$4/C4				
16	E4 = $A$6*($A$8+C4-D4)/($A$10-C4+D4)				

Figura 7.10 Hoja de cálculo para la valoración de 25 mL de I^- 0,1 M con Ag^+ 0,05 M.

7.7 Detección del punto final

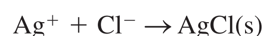
La detección del punto final en valoraciones de precipitación normalmente se hace usando electrodos (como los de la figura 7.9), con indicadores o por dispersión de la luz. Al final de este apartado se describe el fenómeno de la dispersión de la luz, y en el capítulo 15 se tratan con detalle los electrodos. En esta sección tratamos de dos métodos con indicadores, aplicados a la valoración de Cl^- con Ag^+. Las valoraciones con Ag^+ se llaman **valoraciones argentométricas.** Son posibles dos métodos:

Las valoraciones con Ag^+ se llaman **valoraciones argentométricas**.

1. **Valoración por el método de Volhard:** Formación de un complejo soluble coloreado en el punto final.
2. **Valoración por el método de Fajans:** Adsorción en el precipitado de un indicador coloreado en el punto final.

Valoración por el método de Volhard

La valoración por el método de Volhard es en realidad un procedimiento para valorar Ag^+. Para determinar Cl^- es preciso hacer una valoración por retroceso. Primero se precipita el Cl^- con una cantidad conocida en exceso de $AgNO_3$ estándar



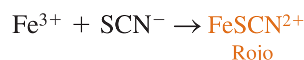
$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl(s)$$

El AgCl se aísla, y el exceso de Ag^+ se valora con KSCN en presencia de Fe^{3+}.



$$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN(s)$$

Cuando toda la Ag^+ se ha consumido, el SCN^- reacciona con el Fe^{3+} para formar un complejo rojo.



$$Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow \underset{\text{Rojo}}{FeSCN^{2+}}$$

La aparición del color rojo es el punto final. Sabiendo cuánto SCN^- se ha gastado en la valoración por retroceso, se sabe cuánta Ag^+ se puso en exceso, respecto al necesario para reaccionar con Cl^-. Como la cantidad total de Ag^+ es conocida, la cantidad consumida por Cl^- se puede calcular por diferencia.

En el análisis de Cl^- mediante el método de Volhard, el color del punto final se va perdiendo poco a poco, porque el AgCl es más soluble que el AgSCN. El AgCl se disuelve lentamente, y se sustituye por AgSCN. Para eliminar esta reacción secundaria, se puede filtrar el AgCl, y valorar el Ag^+ en el filtrado. El Br^- y el I^-, cuyas sales de plata son *menos solubles* que el AgSCN, pueden valorarse mediante el método Volhard, sin aislar el precipitado de haluro de plata. Puesto que el método de Volhard es una valoración de Ag^+, se puede adaptar para la determinación de cualquier anión que forme sales insolubles de plata.

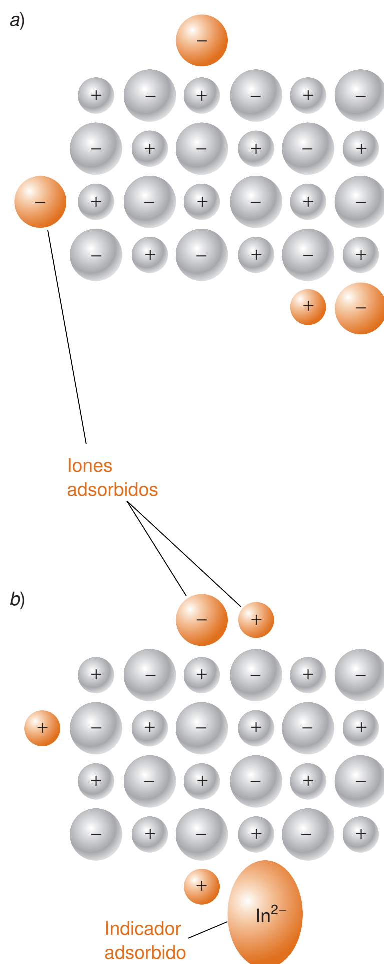


Figura 7.11 Los iones de una disolución se adsorben sobre la superficie de un cristalito durante su crecimiento. *a*) Un cristal que crece en presencia de aniones de su red (aniones que pertenecen al cristal) tendrá una carga negativa, porque se adsorben preferentemente los aniones. *b*) Un cristal que crece en presencia de exceso de cationes de su red tendrá una pequeña carga positiva, y por tanto puede adsorber a un ion negativo del indicador. Los aniones y cationes de la disolución, que no pertenecen a la red cristalina se adsorben con menos probabilidad que los que pertenecen a ella. Estos diagramas omiten otros iones que puede haber en disolución. En conjunto, toda disolución más sus cristalitos en crecimiento debe tener carga 0.

Valoración por el método de Fajans

La valoración por el método de Fajans utiliza un **indicador de adsorción.** Para entender cómo actúan estos indicadores, debemos tener presente la carga eléctrica que poseen los precipitados. Cuando se añade Ag^+ a Cl^-, existe un exceso de Cl^- en la disolución antes del punto de equivalencia. Ahora bien, algo del Cl^- se adsorbe selectivamente sobre la superficie del AgCl, cargándolo negativamente (figura 7.11a). Después del punto de equivalencia, hay un exceso de Ag^+ en la disolución. Al adsorberse Ag^+ sobre la superficie de AgCl, se crea una carga positiva sobre el precipitado (figura 7.11b). El cambio brusco de carga positiva a carga negativa tiene lugar en el punto de equivalencia.

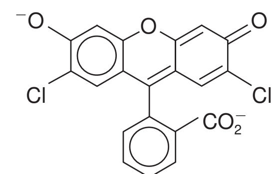
Los indicadores de adsorción ordinarios son colorantes aniónicos, que son atraídos por las partículas, que adquieren carga positiva inmediatamente después del punto de equivalencia. Al adsorberse el colorante cargado negativamente sobre la superficie cargada positivamente, cambia el color del colorante, y el cambio de color señala así el punto final de la valoración. El indicador reacciona con la superficie del precipitado, por tanto deseamos tanta área superficial como sea posible. Para conseguir máxima área superficial, se usan condiciones tales que mantengan las partículas tan pequeñas como sea posible, ya que las partículas pequeñas tienen mayor área superficial que un volumen igual de partículas grandes. Una concentración baja de electrolitos ayuda a impedir la coagulación del precipitado, y mantiene pequeño el tamaño de las partículas.

Demostración 7.1 Valoración por el método de Fajans

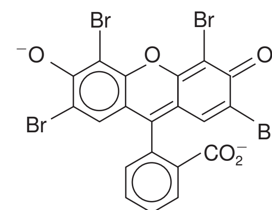
La valoración por el método de Fajans de Cl^- con Ag^+ muestra de forma clara puntos finales de indicador en valoraciones de precipitación. Disolver 0,5 g de NaCl y 0,15 g de dextrina en 400 mL de agua. La finalidad de la dextrina es retardar la coagulación del precipitado de AgCl. Añadir 1 mL de solución indicadora de diclorofluoresceína, que contiene 1 mg/mL de diclorofluoresceína en etanol acuoso del 95%, o 1 mg/mL de sal sódica en agua. Valorar la disolución de NaCl con una disolución que contenga 2 g de $AgNO_3$ en 30 mL. Se requieren aproximadamente 20 mL para alcanzar el punto final.

La lámina en color 2a muestra el color amarillo del indicador en una disolución de NaCl antes de la valoración. La lámina en color 2b muestra cómo aparece la suspensión de AgCl blanco-lechosa durante la valoración, antes de que se alcance el punto final. La suspensión rosa de la lámina 2c corresponde al punto final, cuando el indicador aniónico se adsorbe en las partículas catiónicas del precipitado.

El indicador más comúnmente utilizado para valorar al AgCl es la diclorofluoresceína. Este colorante tiene un color amarillo verdoso en disolución, pero cuando se adsorbe sobre AgCl se vuelve rosa (demostración 7.1). Como el indicador es un ácido débil, y debe estar en su forma aniónica, el pH de la reacción debe estar controlado. El colorante eosina es útil en las valoraciones de Br^-, I^- y SCN^-. Este colorante da un punto final más brusco que la diclorofluoresceína, y es más sensible (es decir, se requiere menos haluro en la valoración). No se puede usar para AgCl, porque el anión de eosina se une más fuertemente al AgCl que el ion Cl^-. La eosina se une a los cristalitos de AgCl incluso antes que las partículas se carguen positivamente.



Diclorofluoresceína



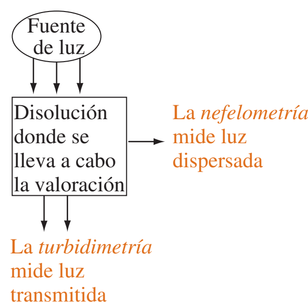
Tetrabromofluoresceína (eosina)

En todas las valoraciones argentométricas, pero sobre todo cuando se utilizan indicadores de adsorción, se debe evitar una fuerte iluminación (como la de la luz directa en pleno día). La luz descompone las sales de plata, y los indicadores de adsorción son especialmente sensibles a la luz.

En la tabla 7.1 se recogen algunas aplicaciones de valoraciones de precipitación. El método de Volhard es una valoración argentométrica, mientras que el método de Fajans tiene más amplias aplicaciones. Como la valoración por el método de Volhard se lleva a cabo en disolución ácida (típicamente en HNO_3 0,2 M), está libre de algunas interferencias que afectan a otras valoraciones. Las sales de plata de los aniones CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$ y AsO_4^{3-} son solubles en medio ácido, y por tanto estos aniones no interfieren.

Tabla 7.1 Aplicaciones de valoraciones de precipitación

Especies analizadas	Notas
	MÉTODO DE VOLHARD
Br^-, I^-, SCN^-, CNO^-, AsO_4^{3-}	La separación del precipitado es innecesaria.
Cl^-, PO_4^{3-}, CN^-, $C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-}, S^{2-}, CrO_4^{2-}	La separación del precipitado es necesaria.
BH_4^-	Valoración por retroceso del Ag^+ que queda después de la reacción con BH_4^-: $BH_4^- + 8Ag^+ + 8OH^- \rightarrow 8Ag(s) + H_2BO_3^- + 5H_2O$
K^+	El K^+ precipita primero con un exceso conocido de tetrafenilborato. El tetrafenilborato sobrante se precipita con exceso conocido de Ag^+, y el Ag^+ que no ha reaccionado se valora con SCN^-.
	MÉTODO DE FAJANS
Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, $Fe(CN)_6^{4-}$	Valoración con Ag^+. La detección se hace con colorantes, como fluoresceína, diclorofluoresceína, eosina, azul de bromofenol.
F^-	Valoración con $Th(NO_3)_4$, por precipitación de ThF_4. El punto final se detecta con rojo de alizarina S.
Zn^{2+}	Valoración con ferrocianuro potásico, con producción de $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$. La detección del punto final es con difenilamina.
SO_4^{2-}	Valoración con $Ba(OH)_2$, por precipitación de $BaSO_4$, en metanol acuoso 50% vol, usando rojo de alizarina S.
Hg_2^{2+}	Valoración con NaCl, con producción de Hg_2Cl_2. Detección del punto final mediante azul de bromofenol.
PO_4^{3-}, $C_2O_4^{2-}$	Valoración con $Pb(CH_3CO_2)_2$, con producción de $Pb_3(PO_4)_2$ o PbC_2O_4. Detección del punto final con dibromofluoresceína (PO_4^{3-}) o fluoresceína ($C_2O_4^{2-}$).



Detección del punto final por dispersión de luz

En una valoración de precipitación, la mezcla de reacción se hace cada vez más opaca a medida que nos aproximamos al punto de equivalencia. Las partículas de una suspensión, que se dice *turbia*, dispersan la luz. Después del punto de equivalencia, la **turbidez** (dispersión de la luz) prácticamente no varía, porque no se forma ya más precipitado. Como la dispersión depende del tamaño de partícula, para obtener resultados precisos la reacción se debe llevar a cabo de una forma reproducible. La valoración de precipitación del SO_4^{2-} con Ba^{2+} se realiza en una mezcla de glicerol-alcohol, que sirve para estabilizar las partículas, impidiendo que se deposite rápidamente el sólido. Aun cuando la localización del punto final no es muy reproducible, la sensibilidad es excelente. El sulfato se puede determinar a un nivel de ppm por formación de $BaSO_4$. Algunos instrumentos clínicos comerciales determinan inmunoglobulinas y transferrina en suero sanguíneo midiendo la turbidez que se produce cuando reaccionan ciertos analitos con anticuerpos.

En la *turbidimetría* se mide la transmitancia de la luz a través de una suspensión del precipitado que se forma durante la valoración. La transmitancia disminuye hasta el punto de equivalencia, a partir del cual permanece prácticamente constante. En la *nefelometría* se mide la luz dispersada a 90° respecto del haz incidente de una disolución turbia. La dispersión, asimismo, aumenta hasta el punto de equivalencia, y permanece constante a partir de ese punto.

Términos importantes

Análisis de trazas	Error de valoración	Punto final	Valoración de Fajans
Análisis volumétrico	Estandarización	Reactivo de análisis	Valoración de Volhard
Coprecipitación	Indicador	Turbidez	Valoración directa
Determinación de nitrógeno por el método de Kjeldahl	Indicador de adsorción	Valoración	Valoración por retroceso
Disolución estándar	Patrón primario	Valoración argentométrica	Valorante
	Punto de equivalencia	Valoración de blanco	

Resumen

En un análisis volumétrico se mide el volumen del reactivo (valorante) que se necesita para reaccionar estequiométricamente con el analito. El punto estequiométrico de la reacción se llama punto de equivalencia. Lo que medimos mediante el cambio brusco de un propiedad física (el color de un indicador o el potencial de un electrodo) es el punto final. La pequeña diferencia entre el punto final y el punto de equivalencia es el error de valoración. Este error se puede reducir, restando los resultados de una valoración de blanco, que se lleva a cabo por el mismo procedimiento en ausencia de analito, o estandarizando el valorante, usando la misma reacción y un volumen semejante al usado para determinar el analito.

La validez de un resultado analítico depende de la cantidad conocida de estándar primario. Una disolución con una concentración aproximadamente deseada se puede estandarizar frente a un estándar primario. En una valoración directa, el valorante se añade al analito hasta que la reacción se completa. En una valoración por retroceso, se añade un exceso conocido de reactivo al analito, y el exceso se valora con un segundo reactivo estándar. La clave de todos los cálculos en análisis volumétrico es relacionar los moles conocidos de valorante con los moles desconocidos de analito.

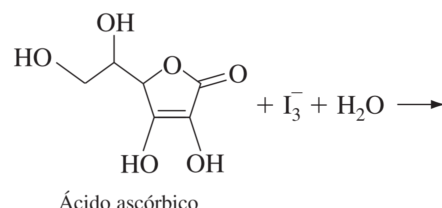
En el método de Kjeldahl, un compuesto orgánico que contiene nitrógeno se digiere con ácido sulfúrico a ebullición en presencia de un catalizador. El nitrógeno se convierte en ion amonio, que a su vez se transforma en amoniaco con una base, y se destila recogiéndolo en una disolución de HCl. El exceso de HCl que no ha reaccionado nos permite conocer cuánto nitrógeno había en la muestra inicial.

En una valoración espectrofotométrica, se controla la absorbancia de una disolución a medida que se añade el valorante. En muchas reacciones se produce un cambio brusco de absorbancia cuando se alcanza el punto de equivalencia. También se puede utilizar la dispersión de la luz para seguir el curso de una valoración de precipitación. En una turbidimetría, la transmitancia de la disolución disminuye a medida que se forma el precipitado. En la nefelometría se observa el aumento de la dispersión de la luz perpendicularmente al haz incidente a medida que se forma el precipitado. La valoración de Fajans se basa en la adsorción de un indicador cargado sobre la superficie cargada de un precipitado, después del punto de equivalencia. La valoración por el método de Volhard, usada para determinar Ag^+, se basa en la reacción del Fe^{3+} con SCN^- después que se ha completado la precipitación del AgSCN.

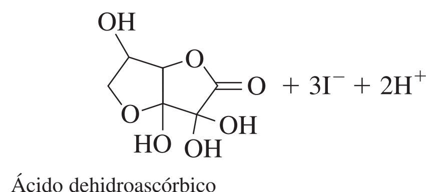
Las concentraciones de reactivos y productos durante una valoración de precipitación se calculan de tres formas distintas. Antes del punto final, hay exceso de analito. La concentración de valorante se puede hallar a partir del producto de solubilidad del precipitado y de la concentración conocida del exceso de analito. En el punto de equivalencia, las concentraciones de ambos reactivos están regidas por el producto de solubilidad. Después del punto de equivalencia, la concentración del analito se puede determinar a partir del producto de solubilidad del precipitado y la concentración conocida del exceso de valorante.

Ejercicios

7.A. El ácido ascórbico (vitamina C) reacciona con el I_3^- según la reacción



Ácido ascórbico



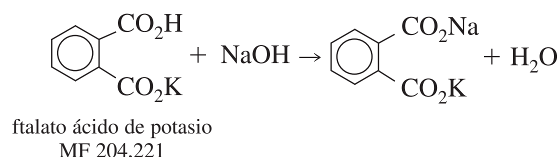
Ácido dehidroascórbico

En esta reacción se usa almidón como indicador. El punto final lo señala la aparición de un color azul oscuro del complejo yodo-almidón, cuando aparece la primera fracción de I_3^- en exceso sin reaccionar.

***a*)** Si se necesitan 29,41 mL de la disolución de I_3^- para reaccionar con 0,197 0 g de ácido ascórbico, ¿cuál es la molaridad de la disolución de I_3^-?

***b*)** Un comprimido de vitamina C, de 0,424 2 g, que contiene ácido ascórbico y un aglutinante inerte, una vez triturada consume en su valoración 31,63 mL de I_3^-. Hallar el porcentaje en peso del ácido ascórbico en el comprimido.

7.B. Una disolución de NaOH se estandariza por valoración con una cantidad conocida del estándar primario ftalato ácido de potasio:



ftalato ácido de potasio
MF 204,221

Después se utilizó NaOH para hallar la concentración de una disolución desconocida de H_2SO_4:

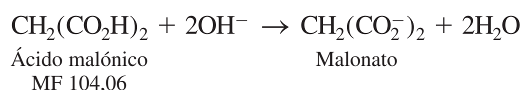


$$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

***a*)** Utilizando 0,824 g de ftalato ácido de potasio se gastaron 38,314 g de NaOH para alcanzar el punto final, frente a fenolftaleína. Hallar la concentración del NaOH (moles de NaOH/kg de disolución).

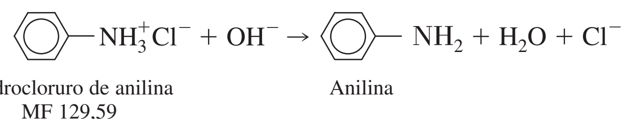
***b*)** Una alícuota de 10,00 mL de una disolución de H_2SO_4 precisó 57,911 g de disolución de NaOH hasta el punto final de fenolftaleína. Hallar la molaridad del H_2SO_4.

7.C. Una muestra sólida de 0,237 6 g contiene sólo ácido malónico e hidrocloruro de anilina. Sabiendo que se necesitan 34,02 mL de NaOH 0,087 71 M para neutralizar la muestra; hallar el % p de cada uno de los componentes en la mezcla sólida. Las reacciones son



$$CH_2(CO_2H)_2 + 2OH^- \rightarrow CH_2(CO_2^-)_2 + 2H_2O$$

Ácido malónico — MF 104,06 — Malonato



Hidrocloruro de anilina — MF 129,59 — Anilina

7.D. El naranja de semi-xilenol es un compuesto amarillo a pH 5,9, pero se vuelve rojo cuando reacciona con Pb^{2+}. Una muestra de 2,025 mL de naranja de semi-xilenol se valoró a pH 5,9 con $Pb(NO_3)_2$ 7,515 × 10^{-4} M, dando los resultados que aparecen en la tabla de abajo.

Total de μL Pb^{2+} añadidos	Absorbancia a 490 nm de longitud de onda	Total de μL Pb^{2+} añadidos	Absorbancia a 490 nm de longitud de onda
0,0	0,227	42,0	0,425
6,0	0,256	48,0	0,445
12,0	0,286	54,0	0,448
18,0	0,316	60,0	0,449
24,0	0,345	70,0	0,450
30,0	0,370	80,0	0,447
36,0	0,399		

Construir un gráfico que represente los valores de absorbancia frente a microlitros de Pb^{2+} añadidos. Asegurarse de que se corrigen las absorbancias por el efecto de dilución. Es decir, la absorbancia corregida es lo que se observaría si el volumen no hubiera cambiado desde su valor inicial, 2,025 mL. Suponiendo que la reacción entre el naranja de semi-xilenol y el Pb^{2+} tiene una estequiometría 1:1, hallar la molaridad del naranja de semi-xilenol en la disolución de partida.

7.E. Se valoran 50 mL de KSCN 0,080 0 M con Cu^+ 0,040 0 M. El producto de solubilidad del CuSCN es 4,8 × 10^{-15}. Calcular el pCu^+ para cada uno de los siguientes volúmenes añadidos de valorante: 0,10, 10,0, 25,0, 50,0, 75,0, 95,0, 99,0, 100,0, 101,0, y 110,0 mL, y construir la gráfico de pCu^+ frente a los mL añadidos de Cu^+.

7.F. Construir el gráfico de pAg^+ frente a mL de Ag^+ que se obtendría al valorar, 40 mL de una mezcla que contiene bromuro 0,050 00 M y cloruro, asimismo, 0,050 00 M. El valorante es $AgNO_3$ 0,084 54 M. Calcular pAg^+ a los siguientes volúmenes de reactivo añadido: 2,00, 10,00, 22,00, 23,00, 24,00, 30,00, 40,00, 2° punto de equivalencia, y 50,00 mL.

7.G. En la valoración de 50,00 (± 0,05 mL) de una mezcla de I^- y SCN^- con Ag^+ 0,068 3(± 0,000 1 M), el primer punto de equivalencia se observa a 12,6 (± 0,4 mL) y el segundo a 27,7(± 0,3 mL).

***a*)** Hallar la molaridad y la incertidumbre de la molaridad del tiocianato en la mezcla original.

***b*)** Suponiendo que las incertidumbres dadas arriba continúan siendo las mismas, excepto la incertidumbre del primer punto de equivalencia que varía (12,6 ± ? mL), ¿cuál es la máxima incertidumbre (en mL) del primer punto de equivalencia, si la incertidumbre de la molaridad de SCN^- tiene que ser ≤ 4,0%?

Problemas

Procedimientos y cálculos volumétricos

7.1. Explicar la siguiente afirmación: «La validez de un resultado analítico depende, en definitiva, de conocer la composición de algún patrón primario.»

7.2. Distinguir los términos *punto final* y *punto de equivalencia*.

7.3. ¿Por qué una valoración de blanco reduce el error de valoración?

7.4. ¿Qué diferencia hay entre una valoración directa y una valoración por retroceso?

7.5. ¿Qué diferencia hay entre una sustancia de calidad reactivo de análisis y un patrón primario?

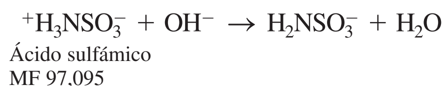
7.6. ¿Por qué se necesitan disolventes ácidos ultrapuros para disolver muestras en análisis de trazas?

7.7. ¿Cuántos mL de KI 0,100 M se necesitan para reaccionar completamente con 40,0 mL de $Hg_2(NO_3)_2$ 0,040 M si la reacción es $Hg_2^{2+} + 2I^- \rightarrow Hg_2I_2(s)$?

7.8. Supuesta la reacción 7.1, ¿cuántos mL de $KMnO_4$ 0,1650 M se necesitan para reaccionar completamente con 108,0 mL de ácido oxálico 0,1650 M? ¿Cuántos mL de ácido oxálico 0,1650 M se necesitan para reaccionar con 108,0 mL de $KMnO_4$ 0,1650 M?

7.9. El amoniaco reacciona con el hipobromito, OBr^-, de acuerdo a la reacción $2NH_3 + 3OBr^- \rightarrow N_2 + 3Br^- + 3H_2O$. ¿Cuál es la molaridad de una disolución de hipobromito, si 1 mL de dicha disolución reacciona con 1,69 mg de amoniaco?

7.10. El ácido sulfámico es un patrón primario que se puede usar para estandarizar el NaOH de acuerdo con la reacción

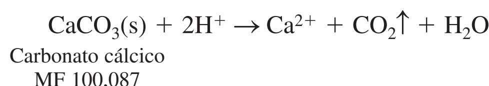


$$^+H_3NSO_3^- + OH^- \rightarrow H_2NSO_3^- + H_2O$$

Ácido sulfámico
MF 97,095

¿Cuál es la molaridad de una disolución de NaOH si 34,26 mL de la misma consumen 0,3337 g de ácido sulfámico?

7.11. La caliza está compuesta principalmente del mineral calcita, $CaCO_3$. El contenido en carbonato de una muestra de 0,5413 g de caliza en polvo se determinó suspendiendo el polvo en agua, añadiendo 10,00 mL de HCl 1,396 M, y calentando para disolver el sólido y expulsar el CO_2:



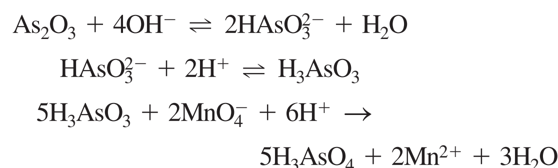
$$CaCO_3(s) + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + CO_2\uparrow + H_2O$$

Carbonato cálcico
MF 100,087

El exceso de ácido consumió 39,96 mL de NaOH 0,1004 M en su valoración frente a fenolftaleína. Hallar el % p de calcita en la caliza.

7.12. Se utilizó el procedimiento Kjeldahl para analizar 250 mL de una disolución que contenía 37,9 mg de proteína/mL. El NH_3 liberado se recogió en 5,00 mL de HCl 0,0336 M, y el exceso de ácido consumió 6,34 mL de NaOH 0,010 M en su valoración. ¿Cuál es el % p de N_2 en la proteína?

7.13. El óxido de arsénico(III), As_2O_3, puro es un estándar primario, útil (pero carcinógeno) para valorar agentes oxidantes, como MnO_4^-. Se disuelve el As_2O_3 con una base, y luego se valora con MnO_4^- en medio ácido. Se usa una pequeña cantidad de yoduro (I^-) o yodato (IO_3^-) para catalizar la reacción entre H_3AsO_3 y MnO_4^-



$$As_2O_3 + 4OH^- \rightleftharpoons 2HAsO_3^{2-} + H_2O$$
$$HAsO_3^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_3AsO_3$$
$$5H_3AsO_3 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5H_3AsO_4 + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

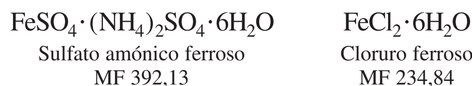
a) Una alícuota de 3,214 g de $KMnO_4$ (MF = 158,034) se disuelve en 1,000 L de agua, se calienta para que reaccionen las posibles impurezas presentes, se enfría y se filtra. ¿Cuál es la molaridad teórica de esta solución, si no se consumió nada de MnO_4^- por impurezas?

b) ¿Qué masa de As_2O_3 (MF = 197,84) sería suficiente para reaccionar con 25,00 mL de la disolución de $KMnO_4$ del apartado anterior?

c) 0,1468 g de As_2O_3 reaccionan con 29,98 mL de una disolución de $KMnO_4$ hasta la aparición de una tenue coloración, debida al permanganato puesto en exceso. En una valoración de blanco son necesarios 0,03 mL de MnO_4^- para producir esa coloración. Calcular la molaridad de la disolución de permanganato.

7.14. Una muestra de 0,2386 g que contiene sólo NaCl y KBr se disuelve en agua, y consume 48,40 mL de $AgNO_3$ 0,04837 M para su completa valoración [produciendo AgCl(s) y AgBr(s)]. Calcular el porcentaje en peso de bromuro en la muestra sólida.

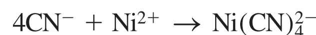
7.15. Una muestra sólida de 0,05485 g contiene sólo sulfato amónico ferroso y cloruro ferroso. La muestra se disuelve en H_2SO_4 1 M, y el hierro(II) consume 13,39 mL de Ce^{4+} 0,01234 M para su completa oxidación a Fe^{3+} ($Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}$). Calcular el porcentaje en peso del Cl^- en la muestra problema.



$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ — Sulfato amónico ferroso, MF 392,13

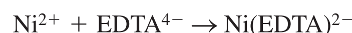
$FeCl_2 \cdot 6H_2O$ — Cloruro ferroso, MF 234,84

7.16. Se trataron 12,73 mL de una disolución de cianuro con 25,00 mL de una disolución de Ni^{2+} (originando exceso de Ni^{2+}) para convertir el cianuro en tetracianoniquelato(II):



$$4CN^- + Ni^{2+} \rightarrow Ni(CN)_4^{2-}$$

El exceso de Ni^{2+} se valoró con 10,15 mL de EDTA (ácido etilendiaminotetraacético) 0,01307 M. Un mol de este reactivo reacciona con un mol de Ni^{2+}:



$$Ni^{2+} + EDTA^{4-} \rightarrow Ni(EDTA)^{2-}$$

El $Ni(CN)_4^{2-}$ no reacciona con EDTA. Si se necesitan 39,35 mL de EDTA para que reaccionen con 30,10 mL de la disolución de Ni^{2+} inicial, calcular la molaridad del CN^- en la muestra de 12,73 mL de cianuro.

Valoraciones espectrofotométricas

7.17. En el gráfico de la figura 7.5, ¿por qué cambia bruscamente en el punto de equivalencia la pendiente de la absorbancia frente al volumen?

7.18. Se valoran 2,00 mL de una disolución de apotransferrina, como se ilustra en la figura 7.5, siendo necesarios 163 μL de nitrilotriacetato férrico 1,43 mM para alcanzar el punto final.

a) ¿Cuántos moles de Fe(III) (= nitrilotriacetato férrico) se necesitan para alcanzar el punto final?

b) Cada molécula de apotransferrina se une a dos iones férrico. Hallar la concentración de apotransferrina en los dos mililitros de la disolución problema.

7.19. El sitio donde se une el hierro a la transferrina, según la figura 7.4, puede alojar otros iones metálicos, además del Fe^{3+}, y algunos aniones distintos del CO_3^{2-}. En la tabla adjunta se dan valores para la valoración de transferrina (3,57 mg en 2,00 mL) con disolución de Ga^{3+} 6,64 mM, en presencia del anión oxalato, $C_2O_4^{2-}$, y en ausencia de un anión adecuado. Preparar un gráfico semejante al de la figura 7.5, donde aparezcan ambos conjuntos de datos. Indicar el punto de equivalencia teórico correspondiente al enlace de 1 ó 2 iones de Ga^{3+} por molécula de proteína, y el punto final observado. ¿Cuántos iones Ga^{3+} se unen a la transferrina en presencia y en ausencia de oxalato?

Valoración en presencia de $C_2O_4^{2-}$		Valoración en ausencia del anión	
μL totales de Ga^{3+} añadido	Absorbancia a 241 nm	μL totales de Ga^{3+} añadido	Absorbancia a 241 nm
0,0	0,044	0,0	0,000
2,0	0,143	2,0	0,007
4,0	0,222	6,0	0,012
6,0	0,306	10,0	0,019
8,0	0,381	14,0	0,024
10,0	0,452	18,0	0,030
12,0	0,508	22,0	0,035
14,0	0,541	26,0	0,037
16,0	0,558		
18,0	0,562		
21,0	0,569		
24,0	0,576		

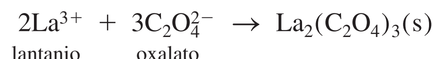
Forma de una curva de precipitación

7.20. Explicar las reacciones químicas que tienen lugar en cada una de las siguientes regiones de la curva (a) de la figura 7.8: (i) antes del primer punto de equivalencia; (ii) en el primer punto de equivalencia; (iii) entre el primero y el segundo punto de equivalencia; (iv) en el segundo punto de equivalencia; y (v) después del segundo punto de equivalencia. Para cada región, excepto en (ii), escribir la ecuación que se debería usar para calcular $[Ag^+]$.

7.21. Considerar la valoración de 25,00 mL de KI 0,082 30 M con $AgNO_3$ 0,051 10 M. Calcular pAg^+ después de añadir los siguientes volúmenes de $AgNO_3$: ***a***) 39,00 mL ***b***) V_e ***c***) 44,30 mL.

7.22. En el texto se dice que la precipitación de I^- no es completa antes de que empiece a precipitar el Cl^- en la valoración de la figura 7.8. Calcular la concentración de Ag^+ en el punto de equivalencia de la valoración de I^- solo. Demostrar que esta concentración de Ag^+ precipitará al Cl^-.

7.23. Se valoran 25,00 mL de una disolución de $Na_2C_2O_4$ 0,031 1 M con $La(ClO_4)_3$ 0,025 7 M, mediante precipitación de oxalato de La.



$$2La^{3+} + 3C_2O_4^{2-} \rightarrow La_2(C_2O_4)_3(s)$$

a) ¿Qué volumen de $La(ClO_4)_3$ se requiere para alcanzar el punto de equivalencia?

b) Hallar el pLa^{3+} cuando se han añadido 10,00 mL de $La(ClO_4)_3$.

c) Hallar el pLa^{3+} en el punto de equivalencia.

d) Hallar el pLa^{3+} cuando se hallan añadido 25,00 mL de $La(ClO_4)_3$.

7.24. Se valora una disolución que contiene 10,00 mL de LiF 0,100 M con $Th(NO_3)_4$ 0,010 0 M, precipitando el ThF_4.

a) ¿Qué volumen de nitrato de torio se necesita para alcanzar el punto de equivalencia?

b) Calcular el pTh^{4+} después de añadir 1,00 mL de $Th(NO_3)_4$.

7.25. Se valoran 50,00 mL de una disolución de $Na_3[Co(CN)_6]$ 0,010 0 M con disolución de $Hg_2(NO_3)_3$ 0,010 M, precipitando $(Hg_2)_3(Co(CN)_6)_2$. Hallar el $p[Co(CN)_6]$ después de añadir 90,0 mL de $Hg_2(NO_3)_2$.

Valoración de una mezcla

7.26. Un procedimiento[4] para determinar halógenos en compuestos orgánicos utiliza una valoración argentométrica. A 50 mL de éter anhidro se le añade una muestra exactamente pesada (de 10-100 mg) de problema, más 2 mL de dispersión de sodio y 1 mL de metanol. (La dispersión de sodio es Na sólido finamente dividido disperso en aceite. Con metanol, forma metóxido de Na, $CH_3O^-Na^+$, que ataca a los compuestos orgánicos, liberando haluros.) El exceso de Na se destruye añadiendo lentamente 2-propanol, y después 100 mL de agua. (El Na no se debe tratar directamente con agua, porque el H_2 producido puede producir una explosión en presencia de O_2: $2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2$.) Este procedimiento origina una mezcla de 2 fases, la superior es la etérea, y la inferior es la acuosa, que contiene las sales de haluro. Se ajusta el pH de la disolución acuosa a 4, y se valora con Ag^+ usando los electrodos de la figura 7.9. ¿Cuántos mL de una disolución de $AgNO_3$ 0,025 70 M se necesita para alcanzar el punto de equivalencia, cuando se valoran 82,67 mg de 1-bromo-4-clorobutano ($BrCH_2CH_2CH_2CH_2Cl$, MF 171,464)?

7.27. Calcular el pAg^+ de los siguientes puntos en la valoración (a) de la figura 7.8.

a) 10,00 mL

b) 20,00 mL

c) 30,00 mL

d) segundo punto de equivalencia

e) 50,00 mL

7.28. 10,00 mL de una mezcla que contiene Ag^+ 0,100 0 M y Hg_2^{2+} 0,100 0 M se valoran con KCN, en cuya reacción precipitan $Hg_2(CN)_2$ y AgCN.

a) Calcular el pCN^- después de los siguientes volúmenes añadidos de KCN: 5,00, 10,00, 15,00, 19,90, 20,10, 25,00, 30,00 y 35,00 mL.
b) ¿Debe precipitar algo de AgCN al añadir 19,90 mL?

Uso de hojas de cálculo

7.29. Deducir una expresión análoga a la ecuación 7.18 para valorar M^+ (concentración $= C_M^0$, volumen V_M^0) con X^- (concentración de valorante $= C_X^0$). La ecuación debe permitir calcular el volumen de valorante (V_X) en función de $[X^-]$.

7.30. Usar la ecuación 7.18 para reproducir las curvas de la figura 7.7. Representar los resultados en un solo gráfico.

7.31. Dada la reacción de precipitación de X^{x-} con M^{m+}:



$$xM^{m+} + mX^{x-} \rightleftharpoons M_xX_m(s) \qquad K_{ps} = [M^{m+}]^x[X^{x-}]^m$$

Escribir las ecuaciones de balance de masas de M y X, y deducir la ecuación

$$V_M = V_X^0\left(\frac{xC_X^0 + m[M^{m+}] - x[X^{x-}]}{mC_M^0 - m[M^{m+}] + x[X^{x-}]}\right)$$

donde $[X^{x-}] = (K_{ps}/[M^{m+}]^x)^{1/m}$.

7.32. Usando la ecuación del problema anterior, calcular la curva de valoración de 100,0 mL de $C_2O_4^{2-}$ 0,100 0 M con La^{3+} 0,100 0 M [$2La^{3+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow La_2(C_2O_4)_3(s)$].

Detección del punto final

7.33. ¿Por qué cambia el signo de la carga superficial de un precipitado en el punto de equivalencia?

7.34. Examinar el procedimiento indicado en la tabla 7.1 para la valoración de Zn^{2+} por el método de Fajans. ¿Qué signo de carga del precipitado, positiva o negativa, se espera después del punto de equivalencia?

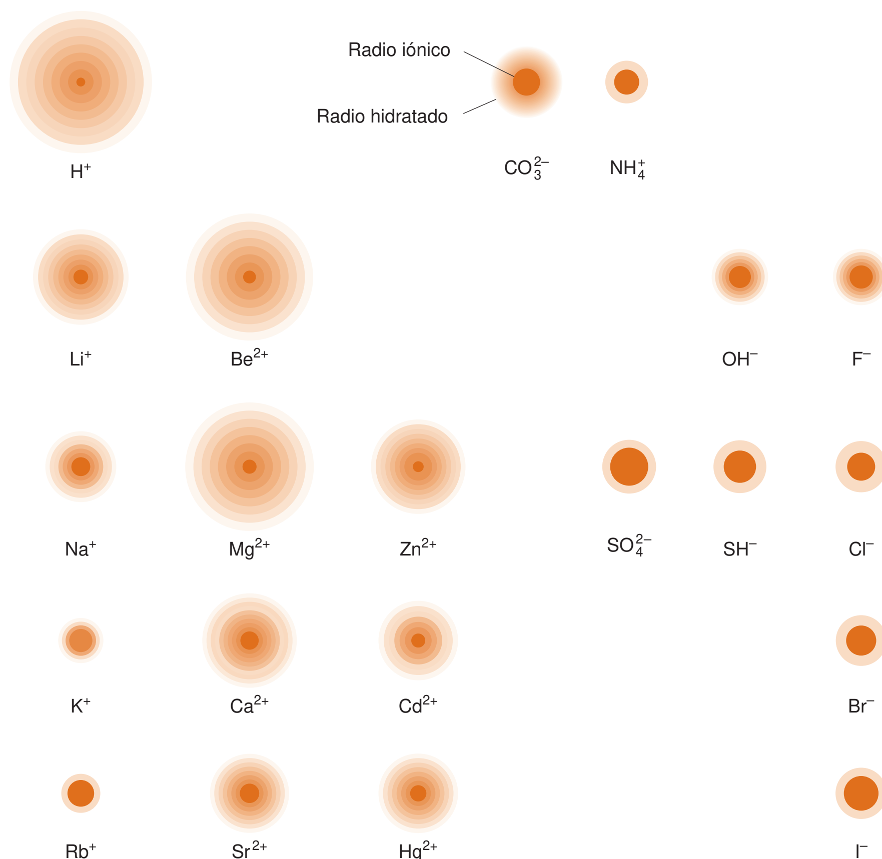
7.35. Explicar cómo se analizaría una disolución de NaI mediante una valoración por el método de Volhard.

7.36. Se trataron 30,00 mL de una disolución de I^- con 50,00 mL de $AgNO_3$ 0,365 0 M. El AgI (s) formado se filtró, y el filtrado, después de añadir hierro(III), se valoró con KSCN 0,2870 M. El color de la disolución cambió a rojo después de añadir 37,60 mL. ¿Cuántos miligramos de I^- había en la disolución de partida?

7.37. Considerar la valoración del ion sulfato con ion Ba^{2+} mediante precipitación de $BaSO_4$. Indicar cómo cambiará la transmitancia de la disolución de sulfato durante una valoración turbidimétrica, y cómo variará la dispersión de la luz durante una valoración nefelométrica.

Actividad 8

Radios hidratados



El *radio hidratado* de un ion en disolución acuosa es el radio efectivo del ion más la capa de moléculas de agua estrechamente unidas, cuyos dipolos eléctricos son atraídos hacia el ion. Cuanto mayor es la carga del ion, más moléculas de disolvente atrae, de manera que el radio hidratado del Mg^{2+} es mayor que el de Na^+. Cuanto mayor es el radio del ion desnudo, más difusa es su carga eléctrica y atrae menos moléculas de disolvente. Así, el radio hidratado del K^+ es menor que el del Na^+. El gráfico compara radios desnudos de iones con sus radios hidratados.

Los coeficientes de actividad, que estudiamos en este capítulo, están relacionados con los radios hidratados. La velocidad con que un ion difunde a través de una disolución, o migra en un campo eléctrico, depende también del radio hidratado, y no del tamaño del ion desnudo. A partir de las velocidades de difusión y de migración se puede calcular el número de moléculas de agua que retienen fuertemente a su alrededor algunas moléculas orgánicas, como se muestra en la tabla.

Número estimado de moléculas de agua de hidratación

Molécula	H_2O fuertemente enlazada
$CH_3CH_2CH_3$	0
C_6H_6	0
CH_3CH_2Cl	0
CH_3CH_2SH	0
$CH_3—O—CH_3$	1
CH_3CH_2OH	1
$(CH_3)_2C{=}O$	1,5
$CH_3CH{=}O$	1,5
CH_3CO_2H	2
$CH_3C{\equiv}N$	3
$CH_3C({=}O)NHCH_3$	4
CH_3NO_2	5
$CH_3CO_2^-$	5
CH_3NH_2	6
CH_3SO_3H	7
NH_3	9
$CH_3SO_3^-$	10
NH_4^+	12

FUENTE: S. FU y C. A. LUCY, «Prediction of Electrophoretic Mobilities», *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 173.

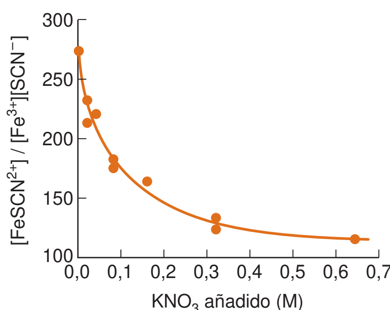


Figura 8.1 Cociente de equilibrio en términos de concentración para la reacción $Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons Fe(SCN)^{2+}$ en dos electrolitos diferentes. (H_2A) es el ácido succínico, ($HO_2CCH_2CH_2CO_2H$). El cociente varía a medida que aumenta la concentración de electrolito en la disolución. Las concentraciones de electrolito en este experimento fueron medidas en molalidad, no en molaridad. [R. J. STOLZBERG, «Discovering a Change in Equilibrium Constant with Change in Ionic Strength», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 640.]

En el capítulo 6 se expresó la constante de equilibrio de una reacción en la forma

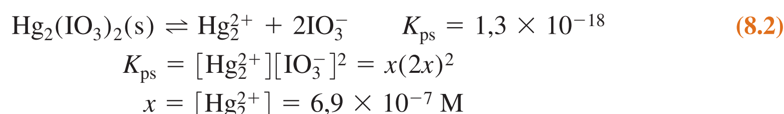


$$\underset{\text{Amarillo pálido}}{Fe^{3+}} + \underset{\text{Incoloro}}{SCN^-} \rightleftharpoons \underset{\text{Rojo}}{Fe(SCN)^{2+}} \qquad K = \frac{[Fe(SCN)^{2+}]}{[Fe^{3+}][SCN^-]} \qquad (8.1)$$

La figura 8.1, la demostración 8.1 y la lámina en color 3 muestran que el cociente de concentraciones en la ecuación 8.1 disminuye si se añade una sal «inerte» a la disolución. Esto es, la «constante» de equilibrio no es realmente constante. Este capítulo explica por qué se sustituyen las concentraciones por *actividades* en la verdadera constante de equilibrio, y cómo se usan las actividades.

8.1 Influencia de la fuerza iónica en la solubilidad de sales

Consideremos una disolución saturada de $Hg_2(IO_3)_2$ en agua destilada. A partir del producto de solubilidad, es de esperar que la concentración del ion mercurioso sea $6{,}9 \times 10^{-7}$ M:



$$Hg_2(IO_3)_2(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2IO_3^- \qquad K_{ps} = 1{,}3 \times 10^{-18} \qquad (8.2)$$
$$K_{ps} = [Hg_2^{2+}][IO_3^-]^2 = x(2x)^2$$
$$x = [Hg_2^{2+}] = 6{,}9 \times 10^{-7}\ \text{M}$$

Ciertamente, se observa esta concentración cuando se disuelve $Hg_2(IO_3)_2$ en agua destilada.

Sin embargo, se observa un efecto al parecer extraño cuando se añade una sal, como KNO_3, a la disolución. Ni el K^+ ni NO_3^- reaccionan con ninguno de los iones Hg_2^{2+} o IO_3^-, pero lo cierto es que cuando se añade KNO_3 0,050 M a la disolución saturada de $Hg_2(IO_3)_2$ se disuelve más sólido, aumentando la concentración de Hg_2^{2+} aproximadamente en un 50%(que pasa a ser $1{,}0 \times 10^{-6}$ M).

La adición de una sal «inerte» aumenta la solubilidad de un compuesto iónico.

Se ha observado que, en general, al añadir una sal «inerte» (como KNO_3) a una sal poco soluble [como $Hg_2(IO_3)_2$] aumenta la solubilidad de la sal poco soluble. Por «inerte» entendemos una sal cuyos iones no reaccionan con el compuesto en cuestión. Siempre que añadimos sales a una disolución, decimos que aumenta la *fuerza iónica* de la disolución. La definición precisa de fuerza iónica la daremos pronto.

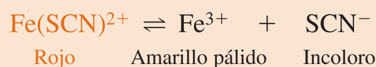
La explicación

Un anión está rodeado de más cationes que aniones. Un catión está rodeado de más aniones que cationes.

¿Cómo se puede explicar que la solubilidad aumente cuando se añaden sales a la disolución? Consideremos un ion individual de Hg_2^{2+} y otro de IO_3^- en la disolución. El ion IO_3^- está rodeado de cationes (K^+, Hg_2^{2+}) y de aniones (NO_3^-, IO_3^-) en la disolución. Sin embargo, los aniones, por término medio, tendrán a su alrededor más cationes que aniones, porque los cationes son atraídos por el anión, mientras que los aniones son repelidos. Estas interacciones crean una región de carga neta positiva en torno a un anión determinado. A

Demostración 8.1 Influencia de la fuerza iónica en la disociación iónica[1]

Este experimento demuestra la influencia de la fuerza iónica en la disociación del complejo tiocianato de hierro(III) de color rojo.



$$\underset{\text{Rojo}}{Fe(SCN)^{2+}} \rightleftharpoons \underset{\text{Amarillo pálido}}{Fe^{3+}} + \underset{\text{Incoloro}}{SCN^-}$$

Preparar una disolución de 1 mM disolviendo 0,27 g de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ en 1 litro de agua al que se han añadido tres gotas de HNO_3 15 M (concentrado). La finalidad de este ácido es retrasar la precipitación del hierro(III), que tiene lugar al cabo de pocos días. Para hacer esta demostración se necesita, por tanto, una disolución reciente.

Para demostrar el efecto de la fuerza iónica en la reacción de disociación, mezclar 300 mL de $FeCl_3$ 1 mM y 300 mL de NH_4SCN o KSCN 1,5 mM. Dividir la disolución resultante débilmente roja en dos porciones iguales, y añadir 12 g de KNO_3 a una de ellas, aumentando así la fuerza iónica a 0,4 M. A medida que el KNO_3 se disuelve, el complejo rojo $Fe(SCN)^{2+}$ se disocia, y el color palidece notablemente (lámina en color 3).

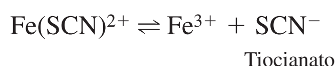
Añadiendo unos pocos cristales de NH_4SCN o KSCN a cualquiera de las dos disoluciones, la reacción se desplaza hacia la formación de $Fe(SCN)^{2+}$, intensificándose el color rojo. Esta reacción demuestra el principio de Le Châtelier, según el cual, al añadir más reactivo, se forma más producto.

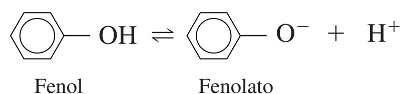
esta región se le llama **atmósfera iónica** (figura 8.2). Los iones continúan difundiendo dentro y fuera de la atmósfera iónica. La carga neta de la atmósfera, si se promedia a lo largo del tiempo, es menor que la carga del anión en el centro. De forma análoga, un catión en disolución está rodeado de una atmósfera de carga negativa.

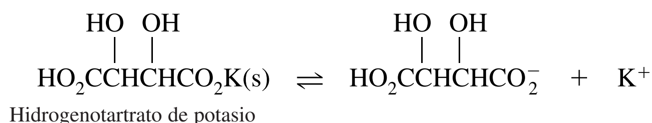
La atmósfera iónica atenúa (disminuye) la atracción entre los iones en disolución. Un catión con su atmósfera negativa tiene menos carga positiva que el catión solo, y un anión con su atmósfera iónica tiene menos carga negativa que el anión libre. La atracción neta entre el catión con su atmósfera iónica y el anión con la suya es menor que la que existiría entre el anión y el catión en ausencia de atmósferas iónicas. *Cuanto mayor es la fuerza iónica de una disolución, mayor es la carga de la atmósfera iónica de los iones. Cualquier ion con su atmósfera posee menor carga neta, y por tanto disminuye la atracción entre cualquier par catión-anión particular.*

Al aumentar la fuerza iónica de una disolución, por tanto, se reduce la atracción entre los iones Hg_2^{2+} y IO_3^-, comparada con la que tienen en agua destilada. El resultado es una reducción de su tendencia a aproximarse, aumentando así la solubilidad del $Hg_2(IO_3)_2$.

Al aumentar la fuerza iónica, se favorece la disociación en iones. Y así, cada una de las siguientes reacciones se desplaza a la derecha a medida que aumenta la fuerza iónica, por ejemplo, de 0,01 a 0,1 M.







La figura 8.3 muestra la influencia de la adición de sales a la solubilidad del hidrogenotartrato de potasio.

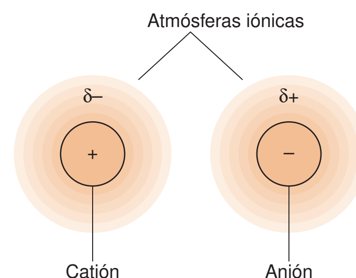


Figura 8.2 Los iones en una disolución están rodeados de una atmósfera iónica, que se muestra en la figura como una esfera de carga δ+ o δ−. La carga de la atmósfera es menor que la carga del ion central. Cuanto mayor es la fuerza iónica de la disolución, mayor es la carga de cada atmósfera iónica.

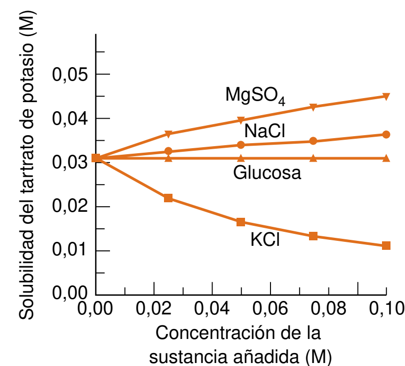


Figura 8.3 La solubilidad del hidrogenotartrato de potasio aumenta cuando se añade $MgSO_4$ o NaCl. No varía cuando se añade glucosa. La adición de KCl disminuye la solubilidad (¿por qué?). [Tomado de C. J. Marzzacco, «Effect of Salts and Nonelectrolytes on the Solubility of Potassium Bitartrate», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 1628.]

¿Qué significa «fuerza iónica»?

La **fuerza iónica,** μ, es una medida de la concentración total de los iones en disolución. Cuanto más cargado está un ion, tanto más contribuye a ella.

Fuerza iónica: $$\mu = \frac{1}{2}(c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots) = \frac{1}{2}\sum_i c_i z_i^2 \qquad (8.3)$$

donde c_i es la concentración de la especie i y z_i su carga. La suma se extiende a *todos* los iones en disolución.

Ejemplo Cálculo de la fuerza iónica

Hallar la fuerza iónica de ***a)*** $NaNO_3$ 0,10 M; ***b)*** Na_2SO_4 0,010 M; ***c)*** KBr 0,020 M más Na_2SO_4 0,010 M.

SOLUCIÓN

a) $$\mu = \frac{1}{2}\{[Na^+]\cdot(+1)^2 + [NO_3^-]\cdot(-1)^2\}$$
$$= \frac{1}{2}\{0{,}10 \cdot 1 + 0{,}10 \cdot 1\} = 0{,}10 \text{ M}$$

b) $$\mu = \frac{1}{2}\{[Na^+]\cdot(+1)^2 + [SO_4^{2-}]\cdot(-2)^2\}$$
$$= \frac{1}{2}\{(0{,}020 \cdot 1) + (0{,}010 \cdot 4)\} = 0{,}030 \text{ M}$$

Hay que advertir que $[Na^+] = 0{,}020$ M porque hay dos moles de Na^+ por cada mol de sulfato sódico.

c) $$\mu = \frac{1}{2}\{[K^+]\cdot(+1)^2 + [Br^-]\cdot(-1)^2 + [Na^+]\cdot(+1)^2 + [SO_4^{2-}]\cdot(-2)^2\}$$

$$= \frac{1}{2}\{(0{,}020\cdot 1) + (0{,}020\cdot 1) + (0{,}020\cdot 1) + (0{,}010\cdot 4)\} = 0{,}050\ \text{M}$$

Electrolito	Molaridad	Fuerza iónica
1:1	M	M
2:1	M	3M
3:1	M	6M
2:2	M	4M

$NaNO_3$ se llama *electrolito 1:1* porque tanto el catión como el anión tienen carga 1. Para electrolitos 1:1, la fuerza iónica es igual a la molaridad. Para otras estequiometrías (como el electrolito 2:1, Na_2SO_4), la fuerza iónica es mayor que la molaridad.

Aclaración

En ediciones anteriores de este libro se preguntaba «¿Cuál es la fuerza iónica de una disolución de $MgSO_4$ 0,025 M?» La respuesta esperada era igual a $\mu = \frac{1}{2}\{[Mg^{2+}](+2)^2 + [SO_4^{2-}](-2)^2\} = \frac{1}{2}\{(0{,}025)(+2)^2 + (0{,}025)(-2)^2\} = 0{,}10$ M. Desgraciadamente, como muestra el recuadro 8.1, las sales de iones de carga igual o mayor que 2 no están completamente disociadas. En una disolución de $MgSO_4$ de concentración formal 0,025 M, el 35% del Mg^{2+} está asociado, formando pares iónicos solubles, $MgSO_4(aq)$. Cuanto más alta es la concentración y la carga iónica, mayor es la proporción de pares iónicos. No se puede, pues, contestar a la pregunta «¿Cuál es la fuerza iónica de una disolución de $MgSO_4$ 0,025 M?» sin hacer un cálculo importante. No es éste el momento de hacerlo.

8.2 Coeficientes de actividad

La ecuación 8.1 no predice qué efecto puede tener la fuerza iónica en una reacción química. Para tener en cuenta el efecto de la fuerza iónica, hay que sustituir concentraciones por **actividades.**

No confundir los términos *actividad* y *coeficiente de actividad*.

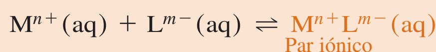
Actividad de C: $$\mathcal{A}_C = [C]\gamma_C \qquad \textbf{(8.4)}$$

Actividad de C ↗ — Concentración de C ↑ — Coeficiente de actividad de C ↖

Recuadro 8.1 Las sales con iones de carga ≥ |2| no se disocian completamente en sus iones al disolverlas en agua[2]

Las sales compuestas de cationes con carga +1 y aniones con carga −1 se disocian casi completamente cuando se preparan disoluciones de concentraciones bajas (menos de 0,1 M). A estos electrolitos se les llama electrolitos fuertes. Las sales que contienen cationes y aniones con carga ≥ 2 están mucho menos disociados, incluso en disoluciones diluidas. En el apéndice J se dan constantes de formación de *pares de iones:*

Constante de formación de un par iónico:



$$M^{n+}(aq) + L^{m-}(aq) \rightleftharpoons M^{n+}L^{m-}(aq)$$

Par iónico

$$K = \frac{[ML]\gamma_{ML}}{[M]\gamma_M[L]\gamma_L}$$

donde γ_i son los coeficientes de actividad. Usando las constantes del apéndice J y los coeficientes de actividad de la tabla 8.1, si se presta atención y se tiene paciencia, se pueden calcular los porcentajes de pares iónicos en disoluciones 0,025 F;

Porcentaje de ion metálico en forma de par iónico en disoluciones 0,025 F[a]

M \ L	Cl^-	SO_4^{2-}
Na^+	0,6%	4%
Mg^{2+}	8%	35%
La^{3+}	?	96%

a. Para el cálculo de coeficientes de actividad se ha supuesto un tamaño de ML de 500 pm. No se conoce la constante de formación del $LaCl^{2+}$.

Por ejemplo, la tabla nos indica que a una concentración formal 0,025 F el NaCl está asociado sólo en un 0,6% (como Na^+Cl^-), y el $Na_2SO_4^-$ se encuentra asociado como $NaSO_4^-$ en un 4%. En las disoluciones de $MgSO_4$ existe un 35% de pares iónicos, no disociados. Una disolución de $MgSO_4$ 0,025 F contiene Mg^{2+} 0,016 M, SO_4^{2-} 0,016 M y $MgSO_4(aq)$ 0,009 M. La fuerza iónica de $MgSO_4$ 0,025 F no es 0,1 M, sino sólo 0,065 M. En el caso del $La_2(SO_4)_3$ 0,025 F, el 96% del ion metálico se encuentra en forma del par iónico La SO_4^+.

La actividad de la especie C es su concentración multiplicada por su **coeficiente de actividad.** El coeficiente de actividad es una medida de la desviación respecto al comportamiento ideal. Si el coeficiente de actividad fuera 1, el comportamiento sería ideal, y la ecuación 6.2 sería correcta.

Forma general de la constante de equilibrio:

$$K = \frac{\mathcal{A}_C^c \mathcal{A}_D^d}{\mathcal{A}_A^a \mathcal{A}_B^b} = \frac{[C]^c \gamma_C^c [D]^d \gamma_D^d}{[A]^a \gamma_A^a [B]^b \gamma_B^b} \quad \textbf{(8.5)}$$

La ecuación 8.5 es la «verdadera» constante de equilibrio. La ecuación 6.2, o cociente de concentraciones, K_c, no incluye los coeficientes de actividad:

$$K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad \textbf{(6.2)}$$

La ecuación 8.5 prevé la influencia de la fuerza iónica en un equilibrio químico, porque los coeficientes de actividad dependen de la fuerza iónica.

La constante de equilibrio de la reacción 8.2 es

$$K_{ps} = \mathcal{A}_{Hg_2^{2+}} \mathcal{A}_{IO_3^-}^2 = [Hg_2^{2+}]\gamma_{Hg_2^{2+}}[IO_3^-]^2\gamma_{IO_3^-}^2$$

Como la concentración de Hg_2^{2+} y IO_3^- tienen que *aumentar* al aumentar la fuerza iónica, los coeficientes de actividad deben *disminuir* al aumentar la fuerza iónica.

A fuerza iónica baja, los coeficientes de actividad se aproximan a 1, y la constante de equilibrio termodinámico (ecuación 8.5) se aproxima a la constante de equilibrio «en términos de concentración» (ecuación 6.2). Una manera de medir una constante termodinámica de equilibrio es midiendo el cociente de concentraciones (ecuación 6.2) a fuerzas iónicas cada vez más bajas, y extrapolar a fuerza iónica 0. Muy frecuentemente, las constantes de equilibrio tabuladas no son verdaderas constantes termodinámicas, sino meramente cocientes de concentraciones (ecuación 6.2), medidos en un conjunto determinado de condiciones.

Coeficientes de actividad de los iones

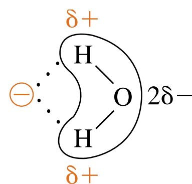
Un estudio detallado del modelo de la atmósfera iónica conduce a la **ecuación expandida de Debye-Hückel,** que relaciona los coeficientes de actividad con la fuerza iónica:

Ecuación expandida de Debye-Hückel

$$\log \gamma = \frac{-0{,}51z^2\sqrt{\mu}}{1 + (\alpha\sqrt{\mu}/305)} \quad \text{(a 25 °C)} \quad \textbf{(8.6)}$$

En la ecuación 8.6, γ es el coeficiente de actividad de un ion de carga $\pm z$ y tamaño α (en picometros pm $= 10^{-12}$ m) en una disolución acuosa de fuerza iónica μ. La ecuación es válida para $\mu \leq 0{,}1$ M. Para hallar los coeficientes de actividad para fuerzas iónicas por encima de 0,1 M (hasta molalidades de 2-6 moles/kg para muchas sales) se suele usar la *ecuación de Pitzer*[3] mucho más complicada.

El valor de α es el **radio hidratado** efectivo del ion, es decir con su capa de moléculas de agua estrechamente unida a él. Los iones pequeños muy cargados se unen a las moléculas del disolvente con más fuerza, y tienen radios hidratados *mayores* que los iones grandes o menos cargados. El F^-, por ejemplo, tiene un radio hidratado mayor que el del yoduro (figura 8.4). Cada anión atrae moléculas de agua principalmente por interacción electrostática entre el ion negativo y el polo positivo del dipolo agua:



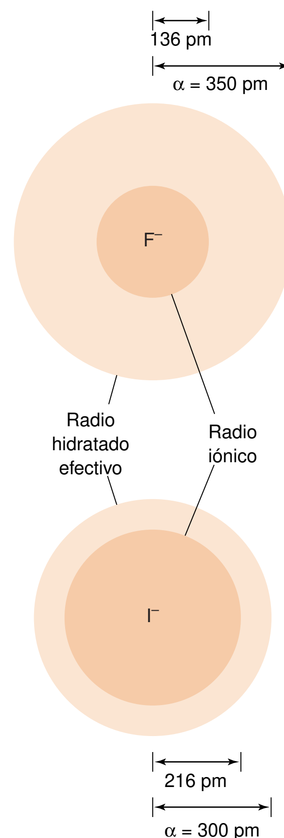


Figura 8.4 Radios iónico e hidratado de los iones fluoruro y yoduro. El ion F^-, que es *más pequeño*, atrae a las moléculas de agua con mayor fuerza que el yoduro, por tanto el F^- tiene un radio hidratado mayor.

En la tabla 8.1 figuran los tamaños y coeficientes de actividad de muchos iones. Todos los iones de la misma carga y tamaño (α) aparecen en el mismo grupo, y tienen los mismos coeficientes de actividad. Por ejemplo, Ba^{2+} y el ion succinato $[^-O_2CCH_2CH_2CO_2^-$, tabulado como $(CH_2CO_2^-)_2]$ tienen un radio hidratado de 500 pm, y figuran entre los iones de carga $= \pm 2$. En una disolución de fuerza iónica 0,001 M los dos iones tienen un coeficiente de actividad de 0,868.

Tabla 8.1

Coeficientes de actividad de disoluciones acuosas a 25 °C

Ion	Radio del ion (α, pm)	Fuerza iónica (μ, M)				
		0,001	**0,005**	**0,01**	**0,05**	**0,1**
CARGA = ±1						
H^+	900	0,967	0,933	0,914	0,86	0,83
$(C_6H_5)_2CHCO_2^-$, $(C_3H_7)_4N^+$	800	0,966	0,931	0,912	0,85	0,82
$(O_2N)_3C_6H_2O^-$, $(C_3H_7)_3NH^+$, $CH_3OC_6H_4CO_2^-$	700	0,965	0,930	0,909	0,845	0,81
Li^+, $C_6H_5CO_2^-$, $HOC_6H_4CO_2^-$, $ClC_6H_4CO_2^-$, $C_6H_5CH_2CO_2^-$, $CH_2{=}CHCH_2CO_2^-$, $(CH_3)_2CHCH_2CO_2^-$, $(CH_3CH_2)_4N^+$, $(C_3H_7)_2NH_2^+$	600	0,965	0,929	0,907	0,835	0,80
$Cl_2CHCO_2^-$, $Cl_3CCO_2^-$, $(CH_3CH_2)_3NH^+$, $(C_3H_7)NH_3^+$	500	0,964	0,928	0,904	0,83	0,79
Na^+, $CdCl^+$, ClO_2^-, IO_3^-, HCO_3^-, $H_2PO_4^-$, HSO_3^-, $H_2AsO_4^-$, $Co(NH_3)_4(NO_2)_2^+$, $CH_3CO_2^-$, $ClCH_2CO_2^-$, $(CH_3)_4N^+$, $(CH_3CH_2)_2NH_2^+$, $H_2NCH_2CO_2^-$	450	0,964	0,928	0,902	0,82	0,775
$^+H_3NCH_2CO_2H$, $(CH_3)_3NH^+$, $CH_3CH_2NH_3^+$	400	0,964	0,927	0,901	0,815	0,77
OH^-, F^-, SCN^-, OCN^-, HS^-, ClO_3^-, ClO_4^-, BrO_3^-, IO_4^-, MnO_4^-, HCO_2^-, H_2citrato$^-$, $CH_3NH_3^+$, $(CH_3)_2NH_2^+$	350	0,964	0,926	0,900	0,81	0,76
K^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO_2^-, NO_3^-	300	0,964	0,925	0,899	0,805	0,755
Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Tl^+, Ag^+	250	0,964	0,924	0,898	0,80	0,75
CARGA = ±2						
Mg^{2+}, Be^{2+}	800	0,872	0,755	0,69	0,52	0,45
$CH_2(CH_2CH_2CO_2^-)_2$, $(CH_2CH_2CH_2CO_2^-)_2$	700	0,872	0,755	0,685	0,50	0,425
Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, $C_6H_4(CO_2^-)_2$, $H_2C(CH_2CO_2^-)_2$, $(CH_2CH_2CO_2^-)_2$	600	0,870	0,749	0,675	0,485	0,405
Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, S^{2-}, $S_2O_4^{2-}$, WO_4^{2-}, $H_2C(CO_2^-)_2$, $(CH_2CO_2^-)_2$, $(CHOHCO_2^-)_2$	500	0,868	0,744	0,67	0,465	0,38
Pb^{2+}, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, MoO_4^{2-}, $Co(NH_3)_5Cl^{2+}$, $Fe(CN)_5NO^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$, Hcitrato^{2-}	450	0,867	0,742	0,665	0,455	0,37
Hg_2^{2+}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, SeO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, HPO_4^{2-}	400	0,867	0,740	0,660	0,445	0,355
CARGA = ±3						
Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, In^{3+}, lantánidos[a]	900	0,738	0,54	0,445	0,245	0,18
citrato^{3-}	500	0,728	0,51	0,405	0,18	0,115
PO_4^{3-}, $Fe(CN)_6^{3-}$, $Cr(NH_3)_6^{3+}$, $Co(NH_3)_6^{3+}$, $Co(NH_3)_5H_2O^{3+}$	400	0,725	0,505	0,395	0,16	0,095
CARGA = ±4						
Th^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}, Sn^{4+}	1 100	0,588	0,35	0,255	0,10	0,065
$Fe(CN)_6^{4-}$	500	0,57	0,31	0,20	0,048	0,021

a. Los lantánidos son los elementos 57-71 de la Tabla Periódica. FUENTE: J. KIELLAND, *J. Am. Chem. Soc.*, **1937**, *59*, 1675.

Influencia de la fuerza iónica, la carga iónica y el tamaño iónico en los coeficientes de actividad

En el intervalo de fuerzas iónicas desde 1 a 0,1 M la influencia de cada una de estas variables en el coeficiente de actividad es como sigue:

1. A medida que aumenta la fuerza iónica, disminuye el coeficiente de actividad (figura 8.5). El coeficiente de actividad (γ) se aproxima a la unidad a medida que la fuerza iónica (μ) se aproxima a 0,
2. A medida que aumenta la carga del ion, la variación del coeficiente de actividad respecto a 1 aumenta. Las correcciones de actividad son mucho más importantes para un ion de carga ±3 que para otro de carga ±1 (figura 8.5). Advertir que los

coeficientes de actividad de la tabla 8.1 dependen de la magnitud de la carga, pero no de su signo.

3. Cuanto más pequeño es el radio hidratado del ion, más importantes son los efectos sobre la actividad.

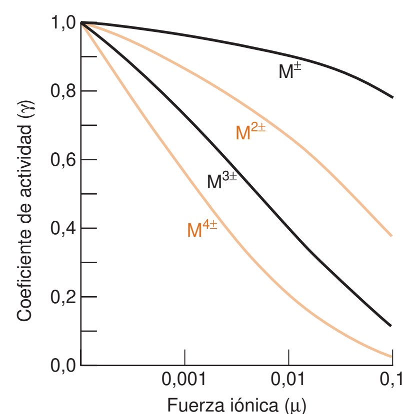


Figura 8.5 Coeficientes de actividad para iones de distinta carga con un radio hidratado de 500 pm. A fuerza iónica 0, $\gamma = 1$. Cuanto mayor es la carga del ion, más rápidamente disminuye γ, a medida que aumenta la fuerza iónica. Obsérvese que el eje de abscisas es logarítmico.

Ejemplo Uso de la tabla 8.1

Hallar el coeficiente de actividad de Hg_2^{2+} en una disolución de $Hg_2(NO_3)_2$ 3,3 mM.

SOLUCIÓN La fuerza iónica es

$$\mu = \frac{1}{2}\{[Hg_2^{2+}]\cdot 2^2 + [NO_3^-]\cdot(-1)^2\}$$

$$= \frac{1}{2}\{(0{,}003\,3)\cdot 4 + (0{,}006\,6)\cdot 1\} = 0{,}010 \text{ M}$$

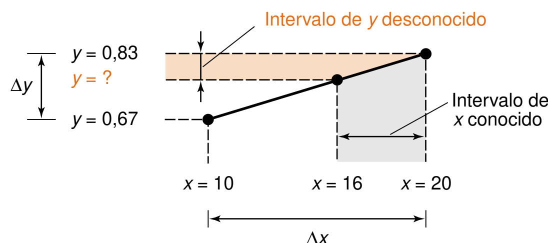
En la tabla 8.1, el Hg_2^{2+} se encuentra entre los iones de carga ± 2, y tiene un tamaño de 400 pm. Así pues, $\gamma = 0{,}660$ cuando $\mu = 0{,}010$ M.

Cómo interpolar

Si se necesita hallar un coeficiente de actividad para una fuerza iónica que se encuentra entre dos valores de la tabla 8.1, se puede usar la ecuación 8.6. Como alternativa, en ausencia de una hoja de cálculo, normalmente es más fácil interpolar que usar la ecuación 8.6. En una *interpolación lineal* se supone que los valores entre 2 entradas de la tabla están sobre una línea recta. Por ejemplo, consideremos una tabla en la que $y = 0{,}67$ cuando $x = 10$, e $y = 0{,}83$ cuando $x = 20$, ¿Cuál es el valor de y cuando $x = 16$?

Interpolación es la estimación de un número situado *entre* dos valores de una tabla. La estimación de un número que está *fuera* valores de una tabla se llama *extrapolación*.

Para interpolar un valor de y podemos establecer una proporción:



Este cálculo es equivalente a decir:

«Como 16 es el 60% de la distancia entre 10 y 20, el valor de y será el 60% de la distancia entre 0,67 y 0,83.»

Interpolación:
$$\frac{\text{Intervalo de } y \text{ desconocido}}{\Delta y} = \frac{\text{Intervalo de } x \text{ conocido}}{\Delta x} \qquad \textbf{(8.7)}$$

$$\frac{0{,}83 - y}{0{,}83 - 0{,}67} = \frac{20 - 16}{20 - 10}$$

$$\Rightarrow y = 0{,}76_6$$

Si $x = 16$, se puede estimar por interpolación que $y = 0{,}76_6$.

Ejemplo Interpolación de coeficientes de actividad

Calcular el coeficiente de actividad de H^+ cuando $\mu = 0{,}025$ M.

SOLUCIÓN H^+ es la primera entrada de la tabla 8.1

μ	γ para H^+
0,01	0,914
0,025	?
0,05	0,86

La interpolación lineal se hace como sigue:

$$\frac{\text{Intervalo de } \gamma \text{ desconocido}}{\Delta\gamma} = \frac{\text{Intervalo de } \mu \text{ conocido}}{\Delta\mu}$$

$$\frac{0{,}86 - \gamma}{0{,}86 - 0{,}914} = \frac{0{,}05 - 0{,}025}{0{,}05 - 0{,}01}$$

$$\Rightarrow \gamma = 0{,}89_4$$

Otra solución. Un cálculo más correcto, pero algo más tedioso, es utilizando la ecuación 8.6, con el radio hidratado $\alpha = 900$ pm, que figura en la tabla 8.1

$$\log\gamma_{H^+} = \frac{(-0{,}51)(1^2)\sqrt{0{,}025}}{1 + (900\sqrt{0{,}025}\,/\,305)} = -0{,}054_{98}$$

$$\gamma_{H^+} = 10^{-0{,}054_{98}} = 0{,}88_1$$

La diferencia entre este valor calculado y el interpolado es menor de un 2%. La ecuación 8.6 se puede resolver fácilmente en una hoja de cálculo.

Coeficientes de actividad de compuestos no iónicos

Para especies neutras estableceremos que $\mathcal{A}_C \approx [C]$. Una relación más exacta es $\log \gamma = k\mu$, donde $k \approx 0$ para pares iónicos, $k \approx 0{,}11$ para el NH_3 y el CO_2, y $k \approx 0{,}2$ para moléculas orgánicas. Para un fuerza iónica de 0,1 M, $\gamma \approx 1{,}00$ para pares iónicos, $\gamma \approx 1{,}03$ para el NH_3, y $\gamma \approx 1{,}05$ para moléculas orgánicas.

Las moléculas neutras, como en benceno o el ácido acético, no poseen atmósfera iónica, porque no tienen carga. Como una buena aproximación, se acepta que sus coeficientes de actividad valen 1, cuando la fuerza iónica es menor de 0,1 M. En este texto, suponemos $\gamma = 1$ para moléculas neutras. Es decir, *la actividad de una molécula neutra se supondrá que es igual a su concentración.*

Para gases, $\mathcal{A} \approx P$ (bar).

Para gases, como el H_2, la actividad viene dada por

$$\mathcal{A}_{H_2} = P_{H_2}\gamma_{H_2}$$

donde P_{H2} es la presión en bares. La actividad de un gas se llama *fugacidad*, y el coeficiente de actividad se llama *coeficiente de fugacidad.* La desviación del comportamiento de un gas respecto de la ley de los gases ideales implica una desviación del coeficiente de fugacidad respecto de la unidad. Para la mayoría de los gases a una presión igual o menor de 1 bar, $\gamma \approx 1$. Por tanto, para todos los gases, *supondremos que* $\mathcal{A} = P$(bar).

Fuerzas iónicas elevadas

A fuerzas iónicas elevadas, γ aumenta al aumentar μ.

La ecuación 8.6 de la ley expandida de Debye-Hückel predice que el coeficiente de actividad γ disminuye a medida que aumenta la fuerza iónica μ. De hecho, por encima de una fuerza iónica de aproximadamente 1 M, los coeficientes de actividad de la mayoría de los iones aumenta, como se ve en el caso de H^+ en disoluciones de $NaClO_4$, en la figura 8.6. No debe sorprender que los coeficientes de actividad en disoluciones salinas concentradas no sean iguales a los de disoluciones acuosas diluidas. El «disolvente» ya no es precisamente agua, sino más bien una mezcla de H_2O y $NaClO_4$. En adelante nos limitaremos a disoluciones acuosas diluidas.

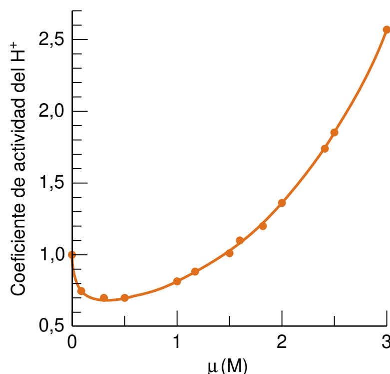


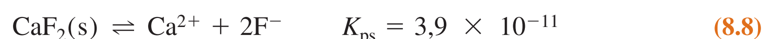
Figura 8.6 Coeficiente de actividad del H^+ en disoluciones de $HClO_4$ 0,0100 M en presencia de cantidades variables de $NaClO_4$. [Datos tomados de L. Pezza, M. Molina, M. de Moraes, C. B. Melios y J. O. Tognolli, *Talanta* **1996**, *43*, 1689.] Una fuente autorizada de disoluciones de electrolito es H. S. Harned y B. B. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions* (Nueva York: Reinhold, 1958 ed.).

8.3 Uso de coeficientes de actividad

Este apartado presenta tres ejemplos que muestran cómo se usan adecuadamente los coeficientes de actividad en cálculos de equilibrio. La norma general es bien sencilla: *escribir cada constante de equilibrio con actividades en lugar de concentraciones. Usar la fuerza iónica de la disolución para hallar los coeficientes de actividad.*

Un problema de solubilidad sencillo

Como primer ejemplo, calcularemos la concentración de Ca^{2+} en una disolución de $NaClO_4$ 0,050 M saturada de CaF_2. El equilibrio principal es



$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^- \qquad K_{ps} = 3{,}9 \times 10^{-11} \qquad (8.8)$$

La expresión de equilibrio se establece con ayuda de una pequeña tabla:

	$CaF_2(s)$	$\rightleftharpoons$	Ca^{2+}	+	$2F^-$
Concentración inicial	sólido		0		0
Concentración final	sólido		x		$2x$

$$K = \mathcal{A}_{Ca^{2+}}\mathcal{A}^2_{F^-} = [Ca^{2+}]\gamma_{Ca^{2+}}[F^-]^2\gamma^2_{F^-}$$
$$= [x]\gamma_{Ca^{2+}}[2x]^2\gamma^2_{F^-} \qquad \textbf{(8.9)}$$

Para hallar los valores de γ, que se necesitan en la ecuación 8.9, tenemos que calcular la fuerza iónica. La fuerza iónica se debe al $NaClO_4$ disuelto *y* al CaF_2 disuelto. Sin embargo, K_{ps} del CaF_2 es pequeño, de modo que comenzamos haciendo la aproximación de que la contribución de CaF_2 a la fuerza iónica será pequeña. La fuerza iónica de $NaClO_4$ 0,050 M es también 0,050 M. A una μ = 0,0500 M, según consta en la tabla 8.1, $\gamma_{Ca^{2+}}$ = 0,485 y γ_{F^-} = 0,81. Sustituyendo estos valores en la ecuación 8.9, resulta

$$3{,}9 \times 10^{-11} = [x](0{,}485)[2x]^2(0{,}81)^2$$
$$x = [Ca^{2+}] = 3{,}1 \times 10^{-4}\ \text{M}$$

Hay que tener en la cuenta que tanto $[F^-]$ como γ_{F^-} están elevadas al cuadrado.

Pregunta ¿Cuál es el valor de μ si se incluye la contribución de CaF_2?

El supuesto hecho fue correcto: la contribución de CaF_2 a la fuerza iónica ($3 \times 3{,}1 \times 10^{-4}$) = $9{,}3 \times 10^{-4}$ M es despreciable comparada con la fuerza iónica del $NaClO_4$ 0,050 M.

Efecto del ion común

Hallemos ahora la concentración de Ca^{2+} en una disolución de NaF 0,050 M saturada de CaF_2. La fuerza iónica es de nuevo 0,050 M, en este caso debido al NaF.

	$CaF_2(s)$	$\rightleftharpoons$	Ca^{2+}	+	$2F^-$
Concentración inicial	sólido		0		0,050
Concentración final	sólido		x		$2x + 0{,}050$

Suponiendo que $2x \ll 0{,}050$, resolvemos el problema como sigue:

$$K_{ps} = [Ca^{2+}]\gamma_{Ca^{2+}}[F^-]^2\gamma^2_{F^-}$$
$$3{,}9 \times 10^{-11} = (x)(0{,}485)(0{,}050)^2(0{,}81)^2$$
$$x = [Ca^{2+}] = 4{,}9 \times 10^{-8} \quad (\text{¡Sí, } 2x \ll 0{,}050!)$$

Pregunta ¿Por qué la solubilidad del CaF_2 es menor en una disolución de NaF que en una de $NaClO_4$?

Un problema que requiere una solución iterativa

Como ejemplo final, calculemos la solubilidad del LiF en agua destilada:



$$LiF(s) \rightleftharpoons Li^+ + F^- \qquad K_{ps} = 1{,}7 \times 10^{-3}$$

La fuerza iónica viene determinada por la concentración del propio LiF disuelto en la disolución. Pero no se conoce la concentración. Como primera aproximación, se calcula la concentración de Li^+ y F^-, despreciando los coeficientes de actividad. Llamando x_1 a la concentración de de Li^+(y F^-), se puede escribir

$$K_{ps} \approx [Li^+][F^-] = x_1^2 \quad \Rightarrow \quad x_1 = [Li^+] = [F^-] = 0{,}041$$

Como segunda aproximación, suponemos que μ = 0,041 M, que resulta de la primera aproximación. Por interpolación en la tabla 8.1, se obtiene γ_{Li^+} = 0,851 y γ_{F^-} = 0,830, para μ = 0,041 M. Sustituyendo estos valores en la expresión de K_{ps} se obtiene

Éste es un método de *aproximaciones sucesivas.* Cada ciclo de cálculo se llama *iteración.*

$$K_{ps} = [Li^+]\gamma_{Li^+}[F^-]\gamma_{F^-}$$
$$= [x_2](0{,}851)[x_2](0{,}830) \quad \Rightarrow \quad x_2 = 0{,}049\ \text{M}$$

Como tercera aproximación, suponemos μ = 0,049 M. Usando esta nueva fuerza iónica, encontramos nuevos valores de coeficientes de actividad en la tabla 8.1, y se obtiene que

$$K_{ps} = [x_3](0{,}837)[x_3](0{,}812) \quad \Rightarrow \quad x_3 = 0{,}050\ \text{M}$$

A medida que se disuelve el LiF, aumenta la fuerza iónica y por tanto aumenta su solubilidad.

Con una fuerza iónica $\mu = 0{,}050$ M, se obtiene como cuarta aproximación:

$$K_{ps} = [x_4](0{,}835)[x_4](0{,}81) \quad \Rightarrow \quad x_4 = 0{,}050 \text{ M}$$

Este cuarto resultado es igual al tercero. Hemos conseguido, pues, un resultado coherente, que, por tanto, debe ser correcto.

8.4 Revisión del concepto de pH

La definición de pH dada en el capítulo 6, pH $\approx -\log [H^+]$ no es correcta. La verdadera definición es

Esta es la definición verdadera de pH.

$$\textbf{pH} = -\log \mathcal{A}_{H^+} = -\log[H^+]\gamma_{H^+} \qquad \textbf{(8.10)}$$

Cuando se mide el pH con un pHmetro medimos el log de la *actividad*, no la concentración del ion hidrógeno, con signo cambiado.

Ejemplo pH de agua pura a 25 °C

Calculemos el pH de agua pura usando correctamente coeficientes de actividad.

SOLUCIÓN El equilibrio que rige el pH es



$$H_2O \overset{K_w}{\rightleftharpoons} H^+ + OH^- \qquad \textbf{(8.11)}$$

$$K_w = \mathcal{A}_{H^+}\mathcal{A}_{OH^-} = [H^+]\gamma_{H^+}[OH^-]\gamma_{OH^-} \qquad \textbf{(8.12)}$$

La estequiometría nos indica que H^+ y OH^- se producen en una relación molar 1:1, de modo que sus concentraciones deben ser iguales. Llamando a cada concentración x podemos escribir

$$K_w = 1{,}0 \times 10^{-14} = (x)\gamma_{H^+}(x)\gamma_{OH^-}$$

Pero la fuerza iónica del agua pura es tan pequeña que es razonable esperar que $\gamma_{H^+} = \gamma_{OH^-} = 1$. Sustituyendo estos valores en la ecuación anterior, se obtiene

$$1{,}0 \times 10^{-14} = x^2 \quad \Rightarrow \quad x = 1{,}0 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Las concentraciones de H^+ y OH^- son ambas $1{,}0 \times 10^{-7}$ M. Sus actividades son también ambas $1{,}0 \times 10^{-7}$ M, porque los dos coeficientes de actividad son muy próximos a 1. El pH es

$$\text{pH} = -\log[H^+]\gamma_{H^+} = -\log(1{,}0 \times 10^{-7})(1{,}00) = 7{,}00$$

Ejemplo pH del agua en presencia de sales

Calculemos ahora el pH de una disolución acuosa de KCl 0,10 M a 25 °C.

SOLUCIÓN La reacción 8.11 nos indica que $[H^+] = [OH^-]$. Sin embargo, los coeficientes de actividad que figuran en la ecuación 8.12 no son iguales. La fuerza iónica de la disolución KCl 0,10 M es 0,10 M, y los coeficientes de acitividad de H^+ y OH^-, tomados de la tabla 8.1 son 0,83 y 0,76, respectivamente, a esa fuerza iónica. Sustituyendo valores en la ecuación 8.12 se obtiene

$$K_w = [H^+]\gamma_{H^+}[OH^-]\gamma_{OH^-}$$
$$1{,}0 \times 10^{-14} = (x)(0{,}83)(x)(0{,}76)$$
$$x = 1{,}26 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Las concentraciones de H^+ y OH^- son iguales, y son mayores que $1{,}0 \times 10^{-7}$ M. Pero las actividades de H^+ y OH^- no son iguales en esta disolución:

$$\mathcal{A}_{H^+} = [H^+]\gamma_{H^+} = (1{,}26 \times 10^{-7})(0{,}83) = 1{,}05 \times 10^{-7}$$
$$\mathcal{A}_{OH^-} = [OH^-]\gamma_{OH^-} = (1{,}26 \times 10^{-7})(0{,}76) = 0{,}96 \times 10^{-7}$$

Finalmente, se calcula el pH:

$$pH = -\log \mathcal{A}_{H^+} = -\log(1{,}05 \times 10^{-7}) = 6{,}98$$

El pH del agua varía desde 7,0 a 6,98 cuando se añade KCl 0,10 M al agua. El KCl no es un ácido ni una base. La pequeña variación de pH se debe a que el KCl afecta a las actividades de H^+ y OH^-. La variación de pH de 0,02 unidades está en el límite de tolerancia de las medidas de pH, y apenas es importante. Sin embargo, la *concentración* de H^+ en KCl 0,10 M ($1{,}26 \times 10^{-7}$ M) es un 26% mayor que la concentración de H^+ en agua pura ($1{,}00 \times 10^{-7}$ M).

Términos importantes

Actividad	Ecuación expandida de Debye-Hückel	pH
Atmósfera iónica	Fuerza iónica	Radio hidratado
Coeficiente de actividad		

Resumen

La verdadera constante termodinámica de equilibrio de la reacción $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ es $K = \mathcal{A}_C^c\ \mathcal{A}_D^d/(\mathcal{A}_A^a\ \mathcal{A}_B^b)$, donde $\mathcal{A}_i$ es la actividad de la especie *i*. La actividad es el producto de la concentración (c) por el coeficiente de actividad (γ), y la actividad $\mathcal{A}_i = c_i\gamma_i$. Para compuesto no iónicos y gases, $\gamma_i \approx 1$. Para especies iónicas, los coeficientes de actividad dependen de la fuerza iónica, definida como $\mu = \frac{1}{2}\Sigma_i c_i z_i^2$, donde z_i es la carga de un ion. El coeficiente de actividad disminuye a medida que aumenta la fuerza iónica, al menos para fuerzas iónicas bajas ($\leq$0,1 M). El grado de disociación de compuestos iónicos aumenta con la fuerza iónica, porque la atmósfera iónica en torno a cada ion debilita la atracción de los iones entre sí. Hay que saber hacer cálculos de equilibrio con actividades en lugar de concentraciones. Asimismo, se debe saber estimar coeficientes de actividad por interpolación de valores de la tabla 8.1. El pH en realidad se define en términos de la actividad de H^+, no de la concentración: $pH = -\log \mathcal{A}_{H^+} = -\log[H^+]\gamma_{H^+}$

Ejercicios

8.A. Suponiendo que se disocian completamente la sales siguientes, calcular la fuerza iónica de ***a)*** KNO_3 0,2 mM; ***b)*** Cs_2CrO_4 0,2 mM; ***c)*** $MgCl_2$ 0,2 mM más $AlCl_3$ 0,3 mM.

8.B. Hallar la actividad (no el coeficiente de actividad) del ion $(C_3H_7)_4N^+$ (tetrapropilamonio) en una disolución que contiene $(C_3H_7)_4N^+Br^-$ 0,005 0 M y $(CH_3)_4N^+Cl^-$ 0,005 0 M.

8.C. Usando actividades, hallar la solubilidad de AgSCN (moles de Ag^+/L) en ***a)*** KNO_3 0,060 M; ***b)*** KSCN 0,060 M.

8.D. Usando actividades, hallar la concentración de OH^- en una disolución de $NaClO_4$ 0,075 M saturada en $Mn(OH)_2$.

8.E. Usando actividades, calcular el pH y la concentración de H^+ en una disolución acuosa de LiBr 0,050 M a 25 °C.

8.F. Se valoran 40 mL una disolución de $Hg_2(NO_3)_2$ 0,040 0 M con 60,0 mL de KI 0,100 M con formación de Hg_2I_2 (K_{ps}=$1{,}1 \times 10^{-28}$).

a) ¿Qué volumen de KI se necesita para alcanzar el punto de equivalencia?

b) Calcular la fuerza iónica de la disolución después de añadir 60,0 mL de KI.

c) Teniendo en cuenta actividades, calcular pHg_2^{2+} ($=-\log \mathcal{A}_{Hg_2^{2+}}$) después de añadir esos 60,0 mL de KI.

Problemas

Fuerza iónica

8.1. Explicar por qué la solubilidad de un compuesto iónico aumenta al aumentar la fuerza iónica de la disolución (al menos hasta ~ 0,5 M).

8.2. ¿Qué afirmaciones de las siguientes son verdaderas? A una fuerza iónica entre 0 y 0,1 M los coeficientes de actividad disminuyen ***a)*** al aumentar la fuerza iónica; ***b)*** al aumentar la carga iónica; ***c)*** al disminuir el radio del ion hidratado.

8.3. Calcular la fuerza iónica de ***a)*** KOH 0,008 7 M y ***b)*** $La(IO_3)_3$ 0,000 2 M (suponiendo una disociación completa de las sales a esta baja concentración).

Coeficientes de actividad

8.4. Explicar las siguientes observaciones.

a) El Mg^{2+} tiene mayor radio hidratado que Ba^{2+}.

b) Los radios hidratados disminuyen en el siguiente orden $Sn^{4+} > In^{3+} > Cd^{2+} > Rb^+$.

c) El H^+ tiene un radio hidratado de 900 pm, mientras que el del OH^- es sólo de 350 pm.

8.5. Hallar los coeficientes de actividad de los siguientes iones a la fuerza iónica que se indica

a) SO_4^{2-} ($\mu = 0{,}01$ M) ***b)*** Sc^{3+} ($\mu = 0{,}005$ M)

c) Eu^{3+} ($\mu = 0{,}1$ M) ***d)*** $(CH_3CH_2)_3NH^+$ ($\mu = 0{,}05$ M)

8.6. Interpolando en la tabla 8.1, hallar el coeficiente de actividad del H^+ cuando $\mu = 0{,}030$ M.

8.7. Calcular el coeficiente de actividad del Zn^{2+} cuando $\mu = 0{,}083$ M usando ***a)*** la ecuación 8.6; ***b)*** una interpolación lineal de datos de la tabla 8.1.

8.8. Calcular el coeficiente de actividad de Al^{3+} si $\mu = 0{,}083$ M, por interpolación lineal de los datos de la tabla 8.1.

8.9. La constante de equilibrio de la disolución en agua de un compuesto no iónico, como el éter dietílico ($CH_2CH_2OCH_2CH_2$), se puede escribir



$$\text{éter}(l) \rightleftharpoons \text{éter}(aq) \qquad K = [\text{éter}(aq)]\gamma_{\text{éter}}$$

A fuerza iónica baja, $\gamma \approx 1$ para compuestos no iónicos. A fuerzas iónicas elevadas, la solubilidad del éter y de la mayoría de otras moléculas neutras disminuye por un *efecto salino* (*salting out*). Es decir, cuando se añade a una disolución acuosa una gran concentración (típicamente >1 M) de sal, como NaCl, las moléculas neutras normalmente son *menos* solubles en agua. ¿Aumenta o disminuye el coeficiente de actividad, $\gamma_{\text{éter}}$, a fuerza iónica alta?

8.10. La influencia de la temperatura en la ecuación expandida de Debye-Hückel de la ecuación 8.6 viene dada por

$$\log \gamma = \frac{(-1{,}825 \times 10^6)(\varepsilon T)^{-3/2} z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \alpha\sqrt{\mu}/(2{,}00\sqrt{\varepsilon T})}$$

donde ε es la constante dieléctrica[4] (adimensional) del agua, T es la temperatura en K, z es la carga del ion en cuestión, μ es la fuerza iónica de la disolución (mol/L), y α es el tamaño del ion en pm. La dependencia de ε con la temperatura viene dada por

$$\varepsilon = 79{,}755e^{(-4{,}6 \times 10^{-3})(T - 293{,}15)}$$

Calcular el coeficiente de actividad del SO_4^{2-} a 50,00 °C cuando $\mu = 0{,}100$ M. Comparar el resultado obtenido con el de la tabla 8.1.

8.11. *Ecuación expandida de Debye-Hückel.* Usando la ecuación 8.6, calcular el coeficiente de actividad (γ) en función de la fuerza iónica (μ) para los valores μ = 0,000 1, 0,000 3, 0,001, 0,003, 0,01, 0,03 y 0,1 M.

a) Para una carga iónica de ± 1 y un tamaño $\alpha = 400$ pm, construir una tabla de γ (= 10^(log γ)) para cada valor de μ.

b) Hacer lo mismo para cargas iónicas ± 2, ± 3, y ± 4.

c) Usar un programa gráfico para representar γ en función de μ. El gráfico será semejante al de la figura 8.5.

Uso de coeficientes de actividad

8.12. Calcular la concentración del Hg_2^{2+} en disoluciones saturadas de Hg_2Br_2 en ***a)*** KNO_3 0,001 00 M; ***b)*** KNO_3 0,010 0 M; ***c)*** KNO_3 0,100 M.

8.13. Hallar la concentración de Ba^{2+} en una disolución de yodato de tetrametilamonio, $(CH_3)_4N(IO_3)$, 0,100 M y saturada en yodato de bario, $Ba(IO_3)_2$.

8.14. Calcular la concentración de Pb^{2+} en una disolución saturada de PbF_2 en agua.

8.15. ***a)*** Usando el K_{ps} del $CaSO_4$, calcular la concentración de Ca^{2+} en una disolución saturada de $CaSO_4$.

b) La concentración total observada del calcio disuelto es de 15 a 19 mM. Explicarlo.

8.16. *Cálculo de la solubilidad por iteración.* Usar una hoja de cálculo para calcular la solubilidad del LiF en agua, como se describe en el apartado 8.3. El producto de solubilidad K_{ps} vale 0,001 7 = $[Li^+]\gamma_{Li^+}[F^-]\gamma_{F^-}$. La dificultad estriba en que no conocemos la fuerza iónica, y por tanto, no se pueden calcular directamente los coeficientes de actividad. Al principio, suponemos una fuerza iónica 0, y usamos sucesivos ciclos de cálculo (iteraciones) para llegar a una solución correcta.

a) Construir la siguiente hoja de cálculo en la que la fuerza iónica de la celda B4 vale al principio 0, Las fórmulas de los coeficientes de actividad de las celdas A10 y A12 se calculan con la ecuación expandida de Debye-Hückel. La fórmula en la celda C2 se obtiene resolviendo la ecuación de solubilidad $[Li^+] = [F^-] = \sqrt{K_{ps}/\gamma_{Li^+}\gamma_{F^-}}$. Con un valor de 0 en la celda B4, la hoja de cálculo debe dar valores de 1 en las celdas A10 y A12, y una solubilidad de 0,041 23 M en la celda C4.

	A	B	C
1	Hoja de cálculo para el cálculo de la solubilidad del LiF por iteraciones		
2			
3	Tamaño (pm) de Li+ =	Fuerza iónica	x = [Li+] = [F-]
4	600	0,00000	0,04123
5	Tamaño (pm) de F- =		
6	350		
7	Kps =		
8	0,0017		
9	Coeficiente de actividad (Li+) =		
10	1,000		
11	Coeficiente de actividad (F-) =		
12	1,000		
13			
14	Fórmulas usadas:		
15	A10 = 10^((-0,51)*RAIZ(B4)/(1+(A4*RAIZ(B4)/305)))		
16	A12 = 10^((-0,51)*RAIZ(B4)/(1+(A6*RAIZ(B4)/305)))		
17	C4 = RAIZ(A8/(A10*A12))		

b) Como la fuerza iónica de un electrolito 1:1 es igual a la concentración, se copia el valor 0,041 23 en la celda B4. (Para transferir un valor numérico, y no una fórmula, se usa COPIAR en la celda C4, y luego se marca la celda B4. En el menú EDITAR, se selecciona PEGADO ESPECIAL, y después se selecciona Valor. El valor numérico de C4 se pega en B4. Este procedimiento dará nuevos valores de coeficientes de actividad en las celdas A10 y A12, y una nueva solubilidad en la celda C4. Se copia esta nueva concentración de la celda C4 en la celda B4, y se repite este procedimiento tantas veces como se desee hasta conseguir una respuesta constante de tantas cifras decimales que se quiera.

c) *Uso de referencias circulares en Excel.* Se toma la hoja de cálculo que se ha escrito, y se pone 0 en la celda B4. El valor 0,041 23 calculado aparece en la celda C4. Idealmente, se podría escribir «=C4» en la celda B4, y de ese modo se copiaría el valor de C4 en B4. Excel no lo hace así, y da un mensaje de error de «referencia circular», porque la celda C4 depende de B4, y la celda B4 depende de C4. Para sortear este problema, hay que ir al menú HERRAMIENTAS y seleccionar OPCIONES. Se selecciona «Calcular» y se activa «Iteración». Se pone como cambio máximo 0,000 01. Se hace clic en «Aceptar» y Excel itera entre las celdas C4 y B4 hasta que los dos valores concuerden en 0,000 01.

8.17.  *Otro problema de solubilidad por iteración*. Usar el procedimiento del problema 8.16 para hallar la solubilidad del $Ca(OH)_2$ en agua destilada. El equilibrio predominante es

$$Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2OH^-$$

cuya $K_{ps} = 6.5 \times 10^{-6} = [Ca^{2+}]\gamma_{Ca^{2+}}[OH^-]^2\gamma^2_{OH^-}$. La relación entre la fuerza iónica y $[Ca^{2+}]$ es $\mu = 3[Ca^{2+}]$, porque se trata de un electrolito 2:1.

8.18. Se tratan 50 mL de una disolución de $Na_3[Co(CN)_6]$ 0,010 0 M con $Hg_2(NO_3)_2$ 0,010 0 M, para precipitar $(Hg_2)_3[Co(CN)_6]_2$. Usando coeficientes de acitividad, hallar $pCo(CN)_6$, después de añadir 90 mL de nitrato mercurioso $Hg_2(NO_3)_2$.

Revisión del concepto de pH

8.19. Hallar el coeficiente de actividad de H^+ de una disolución que contiene HCl 0,010 M y $KClO_4$ 0,40 M. ¿Cuál es el pH de la disolución?

8.20. Usando correctamente actividades, calcular el pH de una disolución que contiene NaOH 0,010 M y $LiNO_3$ 0,012 0 M. ¿Cuál sería el pH si no tenemos en cuenta las actividades?

8.21. (*Nota*: se trata de un problema largo, que se resuelve mejor por un grupo de 5 personas, cada una de las cuales puede hacer una línea de la tabla). Un electrodo selectivo de iones fluoruro responde a la actividad de F^- ($\mathcal{A}_{F^-}$)a 25 °C de la siguiente manera.

$$\text{Potencial (mV)} = \text{constante} - 59{,}16 \log \mathcal{A}_{F^-}$$

(La respuesta del electrodo deja de ser lineal a log $\mathcal{A}_{F^-}$ por debajo de $\mathcal{A}_{F^-} \approx 10^{-6}$.) La constante depende del electrodo de referencia usado junto con el electrodo de F^-. Se valoran 20,00 mL de una disolución de NaF 0,060 0 M con $La(NO_3)_3$ 0,020 0 M, precipitando LaF_3. Llenar la siguiente tabla, y representar la curva de valoración esperada, suponiendo que la constante es –20,0 mV.

$La(NO_3)_3$ (mL)	Fuerza iónica (M)	$[F^-]$(M)	γ_{F^-}	Potencial (mV)
0	0,060 0	0,060 0	0,80	58,0
5,00				
10,00				
19,00				
20,00				
22,00				

Si se usa una hoja de cálculo para este ejercicio, calcular el coeficiente de actividad con la ecuación expandida de Debye-Hückel, y calcular muchos más puntos. (Se puede consultar los resultados de una valoración semejante, para compararlos con los hallados.)[5]

Prácticas de laboratorio

C. L. COBB y G. A. LOVE, «Iron(III) Thiocyanate Revisited: A Physical Chemistry Equilibrium Lab Incorporating Ionic Strength Effects», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 90.

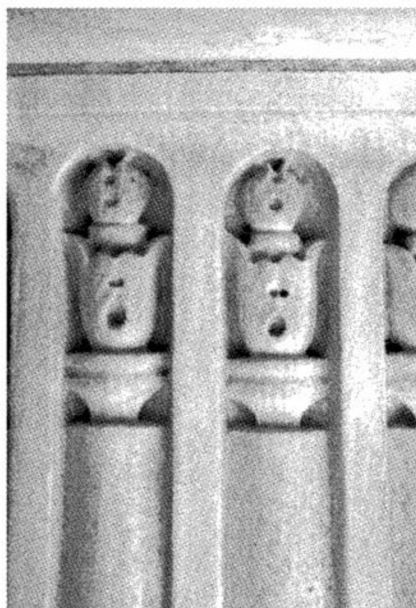
J. M. BONICAMP, A. LOFLIN y R. W. CLARK, «Measurement of Activity Coefficients in Concentrated Electrolyte Solutions», *J. Chem. Ed.*, **2001**, *78*, 1541.

Tratamiento sistemático del equilibrio

9

Lluvia ácida



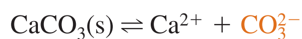


Erosión de una piedra de carbonato. La columna de la izquierda está expuesta sólo al aire del interior de un monumento. La columna de la derecha está expuesta a la lluvia ácida, que lentamente va disolviendo al mármol. [Con autorización de P. A. BAEDECKER, U.S. Geological Survey.]



Entre 1980 y 1990 los muros de piedra de la Catedral de S. Pablo de Londres se redujeron en 1/2 mm de espesor. Cuando la industria pesada se redujo, el SO_2 atmosférico (la principal fuente de la lluvia ácida) disminuyó, que pasó de 100 ppb en los años 1970 a 10 ppb en el año 2000. De forma paralela, entre los años 1990 y 2000 los muros externos de la Catedral de S. Pablo sólo disminuyeron 1/4 mm. Una esquina del edificio que miraba a una central eléctrica se disolvía con una velocidad diez veces mayor que el resto del edificio hasta que fue cerrada.[1] [Pictor International/Picture Quest.]

La caliza y el mármol son materiales de construcción cuyo principal constituyente es la calcita, que es la forma cristalina del carbonato cálcico. Este mineral no es muy soluble en disoluciones neutras o básicas ($K_{ps} = 4,5 \times 10^{-9}$), pero se disuelve en disoluciones ácidas en virtud de dos *equilibrios acoplados*, en los que el producto de una reacción es el reactivo de la siguiente:



$$\underset{\text{Calcita}}{CaCO_3(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+} + \underset{\text{Carbonato}}{CO_3^{2-}}$$



$$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{Bicarbonato}}{HCO_3^-}$$

El carbonato producido en la primera reacción se protona para formar bicarbonato en la segunda. El principio de Le Châtelier nos dice que si quitamos un producto de la primera reacción, desplazaremos la reacción hacia la derecha, haciendo más soluble a la calcita.

La erosión causada por la lluvia ácida (recuadro 15.1) es un problema cada vez más importante. Este capítulo explica los medios necesarios para entender la conexión entre equilibrios acoplados en sistemas químicos.

El estudio del equilibrio químico proporciona la base para la mayoría de las técnicas en Química analítica, como las valoraciones y la cromatografía, y para las aplicaciones de la Química a otras disciplinas, como la Geología y la Biología. Muchos sistemas químicos son extremadamente complejos, porque implican un gran número de reacciones y de especies. El producto de una reacción puede ser el reactivo de otra, y el ajuste entre reacciones competitivas puede estar afectado por factores tales como el pH. El efecto devastador de la lluvia ácida en las esfinges y estatuas de mármol es un caso en el que normalmente minerales de baja solubilidad en agua se hacen más solubles en medio ácido.

El *tratamiento sistemático del equilibrio* nos proporciona las herramientas para tratar todos los tipos de equilibrios químicos, independientemente de su complejidad. Después de establecer ecuaciones generales, a menudo introduciremos condiciones específicas o aproximaciones razonables, que nos permitan simplificar muchos cálculos, y entender los procesos químicos subyacentes. Sin embargo, ahora que las hojas de cálculo son tan fáciles de usar, hay menos razón para aprender métodos aproximados. Cuando se domina el tratamiento sistemático del equilibrio, se puede usar una hoja de cálculo para explorar el comportamiento cuantitativo de sistemas complejos.

El procedimiento sistemático consiste en escribir tantas ecuaciones algebraicas como incógnitas (especies) hay en el problema. Las ecuaciones, por lo general, se generan escribiendo todas las condiciones de los equilibrios químicos, más otras dos ecuaciones: el balance de cargas y el balance de masas. Aunque sólo hay un balance de carga para una solución dada, puede haber diferentes balances de masas.

9.1 Balance de cargas

El **balance de cargas** es una constatación algebraica de la electroneutralidad: *la suma de las cargas positivas en una disolución es igual a la suma de las cargas negativas.*

Las soluciones deben tener una carga total 0.

Supongamos que una disolución contiene las siguientes especies iónicas: H^+, OH^-, K^+, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} y PO_4^{3-}. El balance de cargas es

$$[H^+] + [K^+] = [OH^-] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}] \qquad (9.1)$$

Esta afirmación dice que el total de cargas aportadas por H^+ y K^+ es igual al total de cargas aportadas por todos los aniones del lado derecho de la ecuación. *El coeficiente que va delante de cada especie significa siempre el valor de la carga de ese ion.* Esta afirmación es verdadera, porque, por ejemplo, un mol de PO_4^{3-} contribuye con 3 moles de cargas negativas. Si $[PO_4^{3-}] = 0{,}01$ M, las cargas negativas son $3[PO_4^{3-}] = 3(0{,}01) = 0{,}03$ M.

El coeficiente de cada término en el balance de cargas es igual a la carga de dicho ion.

Puede parecer que la ecuación 9.1 no está ajustada. «¡El lado derecho de la ecuación tiene mucha más carga que el de la izquierda!», diría alguien. Pero no es cierto.

Por ejemplo, consideremos una disolución preparada pesando 0,025 0 moles de KH_2PO_4 y 0,030 0 moles de KOH, diluyendo luego a 1 L. Las concentraciones de las especies en el equilibrio son

$$[H^+] = 5{,}1 \times 10^{-12}\ M \qquad [H_2PO_4^-] = 1{,}3 \times 10^{-6}\ M$$
$$[K^+] = 0{,}055\,0\ M \qquad [HPO_4^{2-}] = 0{,}022\,0\ M$$
$$[OH^-] = 0{,}002\,0\ M \qquad [PO_4^{3-}] = 0{,}003\,0\ M$$

Este cálculo, que se debe saber hacer después de estudiar el tema de ácidos y bases, tiene en cuenta la reacción de OH^- con $H_2PO_4^-$, para producir HPO_4^{2-} y PO_4^{3-}.

¿Están ajustadas las cargas? Sí, ciertamente. Introduciendo estos valores en la ecuación 9.1, resulta

$$[H^+] + [K^+] = [OH^-] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}]$$
$$5{,}1 \times 10^{-12} + 0{,}055\,0 = 0{,}002\,0 + 1{,}3 \times 10^{-6} + 2(0{,}022\,0) + 3(0{,}003\,0)$$
$$0{,}055\,0\ M = 0{,}055\,0\ M$$

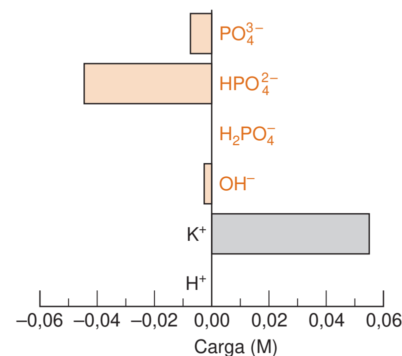


Figura 9.1 Contribución de cada ion a la carga de un litro de disolución que contiene 0,025 0 mol de KH_2PO_4 y 0,030 0 mol de KOH. La carga positiva total es igual a la carga negativa total.

La carga positiva total es 0,055 0 M, y la carga negativa total es también 0,055 0 M (figura 9.1). Las cargas deben estar ajustadas en cualquier disolución. De lo contrario, un vaso con un exceso de cargas positivas se deslizaría sobre la mesa del laboratorio, y se estrellaría contra otro vaso con exceso de cargas negativas.

La fuerza entre vasos con «soluciones cargadas» sería muy grande. Ver el problema 9.6.

La forma general del ajuste de cargas de cualquier disolución es

Balance de cargas: $$n_1[C_1] + n_2[C_2] + \cdots = m_1[A_1] + m_2[A_2] + \cdots \quad (9.2)$$

donde [C] es la concentración de un catión, *n* es la carga del catión, [A] es la concentración de un anión, y *m* es el valor de la carga del anión.

Σ[cargas positivas] = Σ[cargas negativas]

Los coeficientes de actividad no aparecen en el balance de cargas. La carga aportada por una disolución de H^+ 0,1 M es *exactamente* 0,1 M. Reflexionar sobre esto.

Ejemplo Escribir un balance de cargas

Escribir el balance de cargas de una disolución que contiene H_2O, H^+, OH^-, ClO_4^-, $Fe(CN)_6^{3-}$, CN^-, Fe^{3+}, Mg^{2+}, CH_3OH, HCN, NH_3 y NH_4^+.

SOLUCIÓN La especies neutras (H_2O, CH_3OH, HCN y NH_3) no contribuyen a la carga, así pues el balance de cargas es

$$[H^+] + 3[Fe^{3+}] + 2[Mg^{2+}] + [NH_4^+] = [OH^-] + [ClO_4^-] + 3[Fe(CN)_6^{3-}] + [CN^-]$$

9.2 Balance de masas

El balance de masas es una afirmación de la conservación de la materia. En realidad, se refiere a la conservación de átomos, no de la masa.

El **balance de masas,** también llamado *balance de materiales*, es una constatación de la conservación de la materia. El balance de masas afirma que *la cantidad de todas las especies que contienen un átomo (o grupo de átomos) determinado en una disolución debe ser igual a la cantidad de átomos (o grupos de átomos) introducidos en la disolución.* Es más fácil de ver esta relación a través de ejemplos que haciendo una afirmación general.

Supongamos que se prepara una disolución disolviendo 0,05 0 moles de ácido acético en agua y se diluye a un volumen de 1,00 L. El ácido acético se disocia parcialmente en iones acetato.



$$\underset{\text{Ácido acético}}{CH_3CO_2H} \rightleftharpoons \underset{\text{Acetato}}{CH_3CO_2^-} + H^+$$

El balance de masas afirma que la cantidad de ácido acético disociado y no disociado que existe en la disolución debe ser igual a la cantidad de ácido acético que se utilizó para preparar la disolución.

Balance de masas del ácido acético en agua: $$\underset{\text{Lo que disolvemos}}{0{,}050\ M} = \underset{\text{Producto no disociado}}{[CH_3CO_2H]} + \underset{\text{Producto disociado}}{[CH_3CO_2^-]}$$

Los coeficientes de actividad no aparecen en el balance de masas. La concentración con que figura una especie en el balance de masas viene dada exactamente por el número de átomos que tiene esa especie.

Cuando un producto se disocia en varias etapas, el balance de masas debe incluir todos los productos formados. Por ejemplo, el ácido fosfórico (H_3PO_4) se disocia en $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} y PO_4^{3-}. El balance de masas de una disolución preparada disolviendo 0,025 0 moles de H_3PO_4 en 1,00 L es

$$0{,}025\,0\ M = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$$

Ejemplo Balance de masas cuando se conoce la concentración total

Escribir los balances de masas para el K^+ y para el fosfato en una disolución preparada mezclando 0,025 0 moles de KH_2PO_4 y 0,030 0 moles de KOH, y diluyendo luego a 1,00 L.

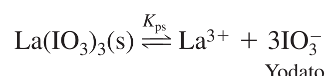
SOLUCIÓN El K^+ total es 0,025 0 M + 0,030 0 M de modo que el balance de masas trivial es

$$[K^+] = 0{,}055\,0\ M$$

La concentración total de *todas las formas* de fosfato es 0,025 0 M, de modo que el balance de masas para el fosfato es

$$[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = 0{,}025\,0\ M$$

Consideremos ahora una disolución preparada disolviendo $La(IO_3)_3$ en agua.



$$La(IO_3)_3(s) \overset{K_{ps}}{\rightleftharpoons} La^{3+} + \underset{\text{Yodato}}{3IO_3^-}$$

No se sabe cuánto La^{3+} o IO_3^- se ha disuelto, pero se sabe que debe haber tres iones yodato por cada ion de La disuelto. Es decir, la concentración de yodato debe ser tres veces la concentración de La. El balance de masas es

$$[IO_3^-] = 3[La^{3+}]$$

Ya se usó este tipo de relaciones en problemas de solubilidad. Quizá la siguiente tabla pueda refrescar la memoria:

	$La(IO_3)_3(s)$	$\rightleftharpoons$ La^{3+}	+ $3IO_3^-$
Concentración inicial	sólido	0	0
Concentración final	sólido	x	$3x$

Poniendo $[IO_3^-] = 3x$, estamos diciendo que $[IO_3^-] = 3[La^{3+}]$.

Cuestión ¿Cuál sería el balance de masas si los productos fueran La^{3+}, IO_3^- y el par iónico $LaIO_3^{2+}$?

Respuesta:

$$3(\text{lantano total}) = \text{iodato total}$$
$$3\{[La^{3+}] + [LaIO_3^{2+}]\} = [IO_3^-] + [LaIO_3^{2+}]$$

Ejemplo Balance de masas cuando la concentración total es desconocida

Escribir el balance de masas de una disolución saturada de la sal Ag_3PO_4, que es poco soluble y que produce PO_4^{3-} y $3Ag^+$ cuando se disuelve.

SOLUCIÓN Si el fosfato permanece en la disolución como PO_4^{3-}, se puede escribir

$$[Ag^+] = 3[PO_4^{3-}]$$

porque se producen tres iones plata por cada ion fosfato. Sin embargo, el fosfato reacciona con el agua para producir HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$ y H_3PO_4, de modo que el balance de masas es

$$[Ag^+] = 3\{[PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4]\}$$

Átomos de Ag = 3(átomos de P)

Es decir, el número de átomos de Ag^+ debe ser igual a tres veces el número total de átomos de fósforo, independientemente de cuántas especies contengan fósforo.

El recuadro 9.1 contiene una ilustración de un balance de masas en aguas naturales.

Recuadro 9.1 Balance del carbonato de calcio en ríos

El Ca^{2+} es el ion más común en ríos y lagos. Procede de la disolución del mineral calcita por acción del CO_2, produciéndose dos moles de HCO_3^- por cada mol de Ca^{2+}:

$$\underset{\text{Calcita}}{CaCO_3(s)} + CO_2(aq) + H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+} + \underset{\text{Bicarbonato}}{2HCO_3^-} \quad \text{(A)}$$

En las proximidades de pH neutro, el producto mayoritario es HCO_3^-, no CO_3^{2-} ni H_2CO_3. El balance de masas para la disolución de la calcita es por tanto $[HCO_3^-] \approx 2[Ca^{2+}]$. Ciertamente, el balance de Ca^{2+} y HCO_3^- en muchos ríos está de acuerdo con este balance de masas, como se muestra en la recta del gráfico. Ríos como el Danubio, el Mississippi, y el Congo, que se encuentran en la recta $[HCO_3^-] = 2[Ca^{2+}]$, aparentemente tienen sus aguas saturadas de carbonato cálcico. Si el agua de los ríos estuviera en equilibrio con el CO_2 atmosférico ($P_{CO_2} = 10^{-3,4}$ bar), la concentración de Ca^{2+} sería 20 mg/L (ver problema 9.29). Los ríos que tienen más de 20 mg/L de Ca^{2+} tienen una concentración mayor de CO_2 producido por respiración, o por afluencia de aguas superficiales con un alto contenido en CO_2. Los ríos como en Nilo, el Níger y el Amazonas, donde $2[Ca^{2+}] < [HCO_3^-]$, no están saturados en $CaCO_3$.

Exactamente entre los años 1960 y 2000, el CO_2 ha aumentado en la atmósfera un 17% (recuadro 20.1), debido en su mayor parte a la combustión de combustibles fósiles. Este aumento desplaza la reacción A hacia la derecha y amenaza la existencia de los arrecifes de coral,[2] que son inmensas estructuras vivientes que consisten mayoritariamente de $CaCO_3$. Los arrecifes de coral son un singular hábitat de muchas especies acuáticas.

La concentración de bicarbonato y calcio de muchos ríos está de acuerdo con el balance de masas de la reacción A: $[HCO_3^-] \approx 2[Ca^{2+}]$. [Tomado de W. Stumm y J. J. Morgan, *Aquatic Chemistry*, 3a ed., Nueva York: Wiley-Interscience, 1996), p. 189; y H. D. Holland, *The Chemistry of the Atmosphere and Oceans* (Nueva York: Wiley-Interscience, 1978).]

9.3 Tratamiento sistemático del equilibrio

Una vez considerado el balance de cargas y de masas, ya estamos preparados para el tratamiento sistemático del equilibrio.[3] La norma general comprende estos pasos:

Paso 1. Escribir las *reacciones que intervienen.*
Paso 2. Escribir la ecuación del *balance de cargas*.
Paso 3. Escribir las ecuaciones del *balance de masa.* Puede haber más de una.
Paso 4. Escribir la *constante de equilibrio* de cada reacción química. Este paso es el único en que entran los coeficientes de actividad.
Paso 5. *Contar las ecuaciones e incógnitas*. En este momento, se deben tener tantas ecuaciones como incógnitas (especies químicas). Si no es así, se deben encontrar más equilibrios, o dar valores a algunas concentraciones.
Paso 6. Por el procedimiento que sea, *resolver* todas las incógnitas.

Los pasos 1 y 6 constituyen el núcleo del problema. Decidir qué equilibrios químicos existen en una disolución dada requiere un buen grado de intuición química. En este texto se facilitará el paso 1. Si no se conocen todos los equilibrios importantes, no es posible calcular correctamente la composición de una disolución. Dado que no conocemos todas las reacciones químicas, simplificamos sin duda alguna muchos problemas de equilibrio.

El paso 6 probablemente es el que tiene más dificultad. Si se tienen *n* ecuaciones y *n* incógnitas, siempre se puede resolver el problema, al menos en principio. En los casos más sencillos se puede hacer a mano; pero en la mayoría de los problemas hay que hacer aproximaciones, o emplear una hoja de cálculo. El tratamiento sistemático del equilibrio se entiende mejor estudiando algunos ejemplos.

Un ejemplo simple: La ionización del agua

La disociación del agua en H^+ y OH^- tiene lugar en toda disolución acuosa



$$H_2O \underset{}{\overset{K_w}{\rightleftharpoons}} H^+ + OH^- \qquad K_w = 1{,}0 \times 10^{-14} \text{ a } 25\ °C \qquad \textbf{(9.3)}$$

Apliquemos el tratamiento sistemático del equilibrio para hallar las concentraciones de H^+ y OH^- en agua pura.

Paso 1. Reacciones que intervienen. Únicamente la reacción 9.3.
Paso 2. Balance de cargas. Los únicos iones son H^+ y OH^-, por tanto el balance de cargas es

$$[H^+] = [OH^-] \qquad \textbf{(9.4)}$$

Paso 3. Balance de masas. En la reacción 9.3 vemos que se produce la misma cantidad de H^+ que de OH^-, por tanto el balance de masas es simplemente

$$[H^+] = [OH^-]$$

que es el mismo que el balance de cargas para este ejemplo trivial.
Paso 4. Constantes de equilibrio. La única es

$$K_w = [H^+]\gamma_{H^+}[OH^-]\gamma_{OH^-} = 1{,}0 \times 10^{-14} \qquad \textbf{(9.5)}$$

Este es el único paso en que se introducen coeficientes de actividad en el problema.

Se requieren *n* ecuaciones para hallar *n* incógnitas.

Paso 5. Contar el número de ecuaciones y de incógnitas. Tenemos dos ecuaciones, 9.4 y 9.5, y dos incógnitas, $[H^+]$ y $[OH^-]$.
Paso 6. Resolver el sistema.

Hay que detenerse y decidir qué hacer con los coeficientes de actividad. Más tarde se adoptará como norma ignorarlos, a menos que el cálculo requiera una exactitud determinada. En este caso se verá que la fuerza iónica del agua pura es muy pequeña (porque los únicos iones presentes son pequeñas cantidades de H^+ y OH^-). Por consiguiente, es razonable suponer que γ_{H^+} y γ_{OH^-} son ambos la unidad, porque $\mu \approx 0$.

Recuerde que γ se va aproximando a 1 cuando μ se acerca a 0.

Introduciendo la igualdad $[H^+] = [OH^-]$ en la ecuación 9.5 se obtiene

$$[H^+]\gamma_{H^+}[OH^-]\gamma_{OH^-} = 1{,}0 \times 10^{-14}$$
$$[H^+] \cdot 1 \cdot [H^+] \cdot 1 = 1{,}0 \times 10^{-14}$$
$$[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-7}\ M$$

Puesto que $[OH^-] = [H^+]$, $[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-7}$ M también. Y así queda resuelto el problema. Se recuerda que el pH viene dado por

$$pH = -\log a_{H^+} = -\log[H^+]\gamma_{H^+} = -\log(1{,}0 \times 10^{-7})(1) = 7{,}00$$

La fuerza iónica es 10^{-7} M. El supuesto que $\gamma_{H^+} = \gamma_{OH^-} = 1$ es correcta.

Esta es la definición correcta de pH. Si despreciamos los coeficientes de actividad, escribiremos, $pH = -\log[H^+]$.

Normalmente se omiten los coeficientes de actividad

Aunque lo correcto es escribir todas las constantes de equilibrio en términos de actividades, la complejidad algebraica de manipular coeficientes de actividad puede ensombrecer el proceso químico de un problema. En los capítulos que siguen se omitirán los coeficientes de actividad, a menos que se deba resaltar algún punto particular. Habrá problemas en que ocasionalmente se use la actividad, para que no caiga completamente en el olvido. Sin embargo, no hay pérdida de continuidad, si los problemas de actividad se pasan por alto.

Otro ejemplo sencillo: La solubilidad del Hg_2Cl_2

Apliquemos el tratamiento sistemático de equilibrio para calcular la concentración del Hg_2^{2+} en una disolución saturada de Hg_2Cl_2.

Paso 1. Reacciones que intervienen. Dos reacciones inmediatas son



$$Hg_2Cl_2(s) \underset{}{\overset{K_{ps}}{\rightleftharpoons}} Hg_2^{2+} + 2Cl^- \quad \textbf{(9.6)}$$



$$H_2O \overset{K_w}{\rightleftharpoons} H^+ + OH^- \quad \textbf{(9.7)}$$

La reacción 9.7 interviene en toda disolución acuosa.

Paso 2. Balance de cargas. Igualando las cargas positivas y negativas, se obtiene

$$[H^+] + 2[Hg_2^{2+}] = [Cl^-] + [OH^-] \quad \textbf{(9.8)}$$

Se multiplica $[Hg_2^{2+}]$ por 2, porque un mol de este ion tiene 2 moles de carga.

Paso 3. Balance de masas. Hay dos balances de masas en este sistema. Uno es la afirmación trivial que $[H^+] = [OH^-]$, porque ambos proceden sólo de la ionización del agua. Si hubiera otras reacciones que implicasen H^+ u OH^-, no podríamos decir automáticamente que $[H^+] = [OH^-]$. Un balance de masas algo más interesante es

$$[Cl^-] = 2[Hg_2^{2+}] \quad \textbf{(9.9)}$$

Por cada ion Hg_2^{2+}, se producen 2 Cl^-.

Paso 4. Constantes de equilibrio. Hay dos:

$$K_{ps} = [Hg_2^{2+}][Cl^-]^2 = 1{,}2 \times 10^{-18} \quad \textbf{(9.10)}$$
$$K_w = [H^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14} \quad \textbf{(9.11)}$$

Se ignoran los coeficientes de actividad en estas ecuaciones.

Paso 5. Se cuentan las ecuaciones y las incógnitas. Hay 4 ecuaciones de (9.8) a (9.11) y 4 incógnitas: $[H^+]$, $[OH^-]$, $[Hg_2^{2+}]$ y $[Cl^-]$.

Paso 6. Resolución. Puesto que existen reacciones entre los iones producidos por el agua y por el Hg_2Cl_2, en realidad hay dos problemas separados. Uno es el problema trivial de la ionización del agua, que ya hemos resuelto:

$$[H^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}$$

Un problema algo más interesante es el del equilibrio de Hg_2Cl_2. Dado que $[Cl^-] = 2[Hg_2^{2+}]$ se puede escribir

$$[Hg_2^{2+}][Cl^-]^2 = [Hg_2^{2+}](2[Hg_2^{2+}])^2 = K_{ps}$$
$$[Hg_2^{2+}] = (K_{ps}/4)^{1/3} = 6{,}7 \times 10^{-7}\ M$$

Este resultado es exactamente lo que hubiésemos encontrado escribiendo una tabla de concentraciones y resolviendo el problema por los métodos explicados en el capítulo 6.

Compruebe que las concentraciones calculadas cumplen la condición del balance de cargas.

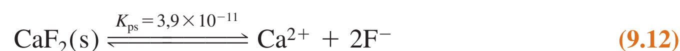
9.4 Influencia del pH en la solubilidad

Todo lo que se ha hecho hasta ahora ha sido tratar problemas que ya sabíamos resolver sin tratamiento sistemático. Ahora ya estamos preparados para tratar problemas cuya complejidad requiera toda la potencia del tratamiento sistemático. Siguen dos ejemplos de *equilibrios acoplados,* en los cuales el producto de una reacción es el reactivo de la siguiente.

Solubilidad del CaF_2

El mineral *fluorita,* CaF_2, que se muestra en la figura 9.2, tiene una estructura cristalina cúbica y frecuentemente se rompe formando octaedros casi perfectos (sólidos de ocho caras, que tienen la forma de triángulos equiláteros). Dependiendo de las impurezas que contenga, el mineral presenta una variedad de colores y puede producir fluorescencia cuando se irradia con luz ultravioleta.

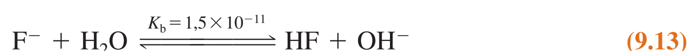
Pongamos las ecuaciones necesarias para hallar la solubilidad del CaF_2 en agua. Hay tres reacciones que intervienen: ante todo, el $CaF_2(s)$ se disuelve:



$$CaF_2(s) \xrightleftharpoons{K_{ps} = 3{,}9 \times 10^{-11}} Ca^{2+} + 2F^- \quad \textbf{(9.12)}$$

El ion fluoruro puede reaccionar con el agua para dar HF(aq):

La constante de equilibrio se llama K_b, porque F^- actúa como una base cuando toma H^+ del agua.



$$F^- + H_2O \xrightleftharpoons{K_b = 1{,}5 \times 10^{-11}} HF + OH^- \quad \textbf{(9.13)}$$

Finalmente, para toda disolución acuosa, podemos escribir



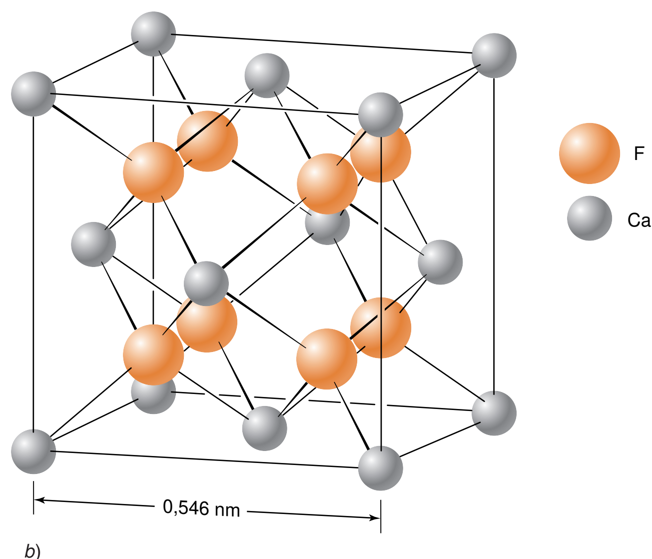
$$H_2O \xrightleftharpoons{K_w} H^+ + OH^- \quad \textbf{(9.14)}$$

Si ocurre la reacción (9.13), la solubilidad del CaF_2 es mayor que la que predice el producto de solubilidad, porque el F^- producido en la reacción (9.12) se consume en la reacción (9.13). Según el principio de Le Châtelier, la reacción (9.12) se desplazará a la derecha. Las reacciones (9.12) y (9.13) son *equilibrios acoplados*. El tratamiento sistemático del equilibrio nos permite hallar el resultado neto de las 3 reacciones.





a)



b)

Figura 9.2 *a*) Cristales de mineral de fluorita, CaF_2. [*Arriba:* Mark A. Schneider/Photo Researchers, Inc.; *abajo:* Joyce Photo/Photo Researchers, Inc.] *b*) En el cristal cada ion Ca^{2+} está rodeado de ocho iones F^- situados en los vértices de un cubo. Cada ion F^- está rodeado de cuatro iones Ca^{2+} situados en los vértices de un tetraedro. Si se superpone otra celda unidad sobre la que está representada se puede ver que el ion Ca^{2+} que se encuentra en el centro de la cara superior de la celda que se muestra aquí, está junto a cuatro iones F^- de esta celda, y a otros cuatro iones más de F^- de la celda superpuesta.

Paso 1. Reacciones que intervienen. Son tres: de la (9.12) a la (9.14).

Paso 2. Balance de cargas. $[H^+] + 2[Ca^{2+}] = [OH^-] + [F^-]$ **(9.15)**

Paso 3. Balance de masas. Si todo el fluoruro permaneciese en forma de F^-, podríamos escribir $[F^-] = 2[Ca^{2+}]$, por la estequiometría de la reacción (9.12). Pero algo de F^- reacciona para dar HF. Los moles totales de átomos de flúor es igual a la suma de los moles de F^- y los moles de HF, de modo que el balance de masas es

$$\underbrace{[F^-] + [HF]}_{\text{Concentración total de átomos de flúor}} = 2[Ca^{2+}] \qquad \textbf{(9.16)}$$

Paso 4. Constantes de equilibrio.

$$K_{ps} = [Ca^{2+}][F^-]^2 = 3{,}9 \times 10^{-11} \qquad \textbf{(9.17)}$$

$$K_b = \frac{[HF][OH^-]}{[F^-]} = 1{,}5 \times 10^{-11} \qquad \textbf{(9.18)}$$

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14} \qquad \textbf{(9.19)}$$

Paso 5. Contar las ecuaciones e incógnitas. Hay 5 ecuaciones (de (9.15) a (9.19)) y 5 incógnitas: $[H^+]$, $[OH^-]$, $[Ca^{2+}]$, $[F^-]$ y [HF].

Paso 6. Resolver el sistema de ecuaciones. No es fácil resolver 5 ecuaciones. En su lugar hagámosnos una pregunta sencilla: ¿cuál será la concentración de $[Ca^{2+}]$, $[F^-]$ y [HF] si se trabajase a un pH *impuesto* de 3,00? Imponer el pH a 3,0 significa que $[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-3}$ M.

El pH podría fijarse a un valor deseado añadiendo un tampón, que se trata en el capítulo 10.

Una vez que conocemos $[H^+]$, hay una manera directa de resolver las ecuaciones. Sustituyendo el valor de $[H^+]$ en la ecuación (9.19) se obtiene el valor $[OH^-] = K_w/[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-11}$ M, y sustituyendo este valor de $[OH^-]$ en la ecuación (9.18) se obtiene

$$\frac{[HF]}{[F^-]} = \frac{K_b}{[OH^-]} = \frac{1{,}5 \times 10^{-11}}{1{,}0 \times 10^{-11}} = 1{,}5$$

$$\Rightarrow \quad [HF] = 1{,}5[F^-]$$

Introduciendo esta expresión de HF en el balance de masas (ecuación 9.16) se obtiene

$$[F^-] + [HF] = 2[Ca^{2+}]$$

$$[F^-] + 1{,}5[F^-] = 2[Ca^{2+}]$$

$$[F^-] = 0{,}80[Ca^{2+}]$$

Finalmente, sustituyendo esta expresión de $[F^-]$ en el producto de solubilidad (ecuación (9.17) y resulta:

$$[Ca^{2+}][F^-]^2 = K_{ps}$$

$$[Ca^{2+}](0{,}80[Ca^{2+}])^2 = K_{ps}$$

$$[Ca^{2+}] = \left(\frac{K_{ps}}{0{,}80^2}\right)^{1/3} = 3{,}9 \times 10^{-4}\ \text{M}$$

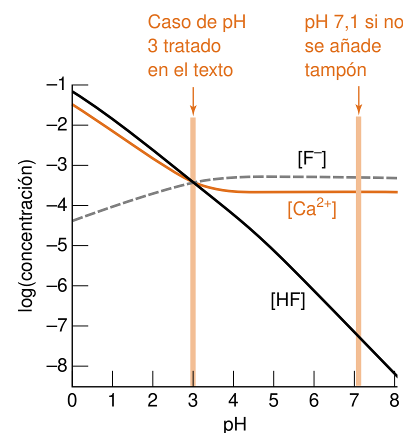


Figura 9.3 Influencia del pH en la concentración de Ca^{2+}, F^- y HF de una disolución saturada de CaF_2. A medida que disminuye el pH, los H^+ reaccionan con F^- para formar HF, y aumenta la concentración de C^{2+}. La ordenada es logarítmica.

Cuestión a resolver Usar la concentración de Ca^{2+} que se acaba de calcular para mostrar que las concentraciones de $[F^-]$ y [HF] son $3{,}1 \times 10^{-4}$ M y $4{,}7 \times 10^{-4}$ M, respectivamente.

Es importante darse cuenta de que la ecuación del balance de cargas (9.15) no es válida si el pH se fija por medios externos. (Existe un nuevo balance de cargas, pero no se tiene suficiente información para escribir una ecuación que exprese este hecho.) Para ajustar el pH se tiene que añadir necesariamente a la disolución un compuesto iónico. La ecuación (9.15) resulta incompleta, porque faltan esos iones. Sin embargo, aquí no se usa la ecuación (9.15) para resolver el problema, porque se ha suprimido la variable del pH al darle un valor numérico.

Si se fija el pH se invalida el balance de cargas original. Existe un nuevo balance de cargas, pero no conocemos suficientemente la ecuación que expresa este hecho.

Si se hubiese elegido un pH distinto de 3,00, se hubiera hallado un conjunto diferente de concentraciones, debido al acoplamiento de las reacciones (9.12) y (9.13). La figura 9.3 muestra la influencia del pH en las concentraciones de Ca^{2+}, F^- y HF. A pH alto, hay muy

Recuadro 9.2  ¿Cómo se puede resolver *realmente* el problema del CaF_2?

Supongamos que no hubiéramos simplificado el problema del CaF_2 especificando un pH impuesto. ¿Cómo se puede hallar la composición del sistema, si simplemente contiene CaF_2 disuelto en agua? Se podría usar una hoja de cálculo, pero también es posible un procedimiento manual.

Primero, componer una hoja de cálculo con las concentraciones de H^+, OH^-, Ca^{2+} y F^-. La estrategia consiste en buscar un pH que satisfaga el balance de cargas, ecuación 9.15, que es válido porque no hemos añadido a la disolución nada excepto CaF_2.

En la hoja de cálculo, la columna B contiene los valores *aproximados* de pH. La columna C contiene $[H^+]$ calculada con la fórmula $[H^+] = 10^{-pH}$. En la columna D aparece $[OH^-]$, calculada a partir de $[OH^-] = K_w/[H^+]$. Para hallar $[F^-]$ y $[Ca^{2+}]$ necesitamos hacer algo más de cálculos. De la ecuación 9.18 se deduce que

$$[HF] = \frac{K_b[F^-]}{[OH^-]} \qquad \text{(A)}$$

Introduciendo la expresión de A en lugar de [HF] en la ecuación 9.16 y despejando $[F^-]$ se obtiene

$$[F^-] + [HF] = [F^-] + \frac{K_b[F^-]}{[OH^-]} = 2[Ca^{2+}]$$

$$\Rightarrow \quad [F^-] = \frac{2[Ca^{2+}]}{1 + \dfrac{K_b}{[OH^-]}} \qquad \text{(B)}$$

Sustituyendo la expresión B en lugar de $[F^-]$ en la ecuación 9.17 se obtiene una expresión de Ca^{2+}

$$[Ca^{2+}][F^-]^2 = [Ca^{2+}]\left(\frac{2[Ca^{2+}]}{1 + \dfrac{K_b}{[OH^-]}}\right)^2 = K_{ps}$$

$$\Rightarrow \quad [Ca^{2+}] = \left[\frac{K_{ps}}{4}\left(1 + \frac{K_b}{[OH^-]}\right)^2\right]^{1/3} \qquad \text{(C)}$$

En la hoja de cálculo se calcula la columna E con la expresión C, y la columna F, con la expresión B.

La columna G es la carga neta de la disolución. *Se ha de variar el pH en la columna B hasta que la columna G tenga un valor próximo a 0; en ese momento se ha hallado el valor correcto de pH.*

¿Qué significa un valor «próximo a 0»? La hoja de cálculo da un ejemplo. Al aproximar los valores de pH a 6 y 7 en la hoja de cálculo, se obtienen cargas netas positivas en la columna G, pero a un pH 8 resulta una carga negativa. Por consiguiente, el pH correcto está entre 7 y 8. Sucesivas aproximaciones muestran que la solución está entre pH 7,1 y pH 7,2. Se continúa aproximando más cifras decimales de pH, para acotar la carga neta de la columna C alrededor de 0. Podríamos continuar hasta la precisión que quisiéramos, pero en la práctica sólo interesa conocer el pH con 2 ó 3 cifras decimales. La serie de aproximaciones conduce a un pH de 7,108, que es correcto hasta 3 cifras decimales.

¿Es este pH razonable? (Conviene hacerse siempre esta pregunta.) F^- es una base débil (K_b = 1,5 × 10^{-11}), y no habrá mucho F^- disuelto (porque K_{ps} = 3,9 × 10^{-11}). Por tanto, el pH debe ser algo básico.

	A	B	C	D	E	F	G
1	Cálculo del pH de una suspensión de CaF2 por sucesivas aproximaciones						Balance de
2							cargas:
3	Kps=	pH	[H+]	[OH-]	[Ca2+]	[F-]	[H+]+2[Ca2+]
4	3,9E-11						-[OH-]-[F-]
5	Kb=	6	1,0E-06	1,0E-08	2,1E-04	4,3E-04	1,63058E-6
6	1,5E-11	7	1,0E-07	1,0E-07	2,1E-04	4,3E-04	6,40867E-8
7	Kw=	8	1,0E-08	1,0E-06	2,1E-04	4,3E-04	-9,8359E-7
8	1,E-14	7,1	7,9E-08	1,3E-07	2,1E-04	4,3E-04	4,44666E-9
9		7,2	6,3E-08	1,6E-07	2,1E-04	4,3E-04	-5,4957E-8
10		7,15	7,1E-08	1,4E-07	2,1E-04	4,3E-04	-2,5089E-8
11		7,11	7,8E-08	1,3E-07	2,1E-04	4,3E-04	-1,4526E-9
12		7,108	7,8E-08	1,3E-07	2,1E-04	4,3E-04	-2,727E-10
13		7,107	7,8E-08	1,3E-07	2,1E-04	4,3E-04	3,1712E-10
14		7,1075	7,8E-08	1,3E-07	2,1E-04	4,3E-04	2,2174E-11
15							
16	Fórmulas:		E5 = (0,25*$A$4*(1+$A$6/D5)^2)^0,333333333				
17	C5=10^-B5		F5 = 2*E5/(1+$A$6/D5)				
18	D5=$A$8/C5		G5 = C5+2*E5-D5-F5				

poco HF, de modo que $[F^-] \approx 2[Ca^{2+}]$. A pH bajo, hay muy poco F^-, de modo que $[HF] \approx 2[Ca^{2+}]$. La concentración de Ca^{2+} aumenta a pH bajos, porque la reacción (9.12) se desplaza a la derecha por reacción de F^- con H_2O para formar HF (por la reacción (9.13)). El recuadro (9.2) muestra cómo hallar el pH si no lo hubiéramos fijado con un tampón.

Un pH alto significa que hay una concentración baja de H^+. Un pH bajo significa que hay una alta concentración de H^+.

La lluvia ácida disuelve minerales y supone riesgos ambientales

En general, la solubilidad de las sales de iones básicos, tales como F^-, OH^-, S^{2-}, CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$ y PO_4^{3-} aumenta a pH bajos, porque los iones básicos reaccionan con el agua. La figura 9.4 muestra que el mármol, que en gran parte es $CaCO_3$, se disuelve más fácilmente a medida que aumenta la acidez del agua de lluvia. La mayor parte del ácido existente en el agua de lluvia procede del SO_2 emitido en la combustión de combustibles que contienen S, y de los óxidos de N, producidos en todo tipo de combustión. El SO_2, por ejemplo, reacciona en el aire para formar ácido sulfúrico ($SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3 \xrightarrow{\text{oxidación}} H_2SO_4$) que vuelve a la tierra en forma de lluvia. Monumentos de todo el mundo se están degradando por la lluvia ácida. El recuadro 9.3 explica los daños causados por la relación entre pH y solubilidad del esmalte dental.

El aluminio es el tercer elemento más abundante en la Tierra (después del oxígeno y el silicio, pero se encuentra muy inmovilizado en forma de minerales insolubles, tales como caolinita ($Al_2(OH)_4Si_2O_5$) y bauxita (AlOOH)). La lluvia ácida debida a actividades humanas constituye una forma nueva en la historia de la Tierra de introducir formas solubles de aluminio (de plomo y mercurio) en el medio ambiente.[4] La figura 9.5 muestra que a un pH < 5, el aluminio se moviliza de los minerales, y su concentración en las aguas de lagos aumenta rápidamente. A una concentración de 130 μg/L el aluminio mata a los peces. En los humanos, altas concentraciones de aluminio causan demencia, ablandamiento de huesos y anemia. Se sospecha que el aluminio es una causa posible de la enfermedad de Alzheimer. Aunque los ácidos liberan elementos metálicos de los minerales, la concentración y la disponibilidad de los iones metálicos tienden a estar regulados por la materia orgánica que los fija.[5]

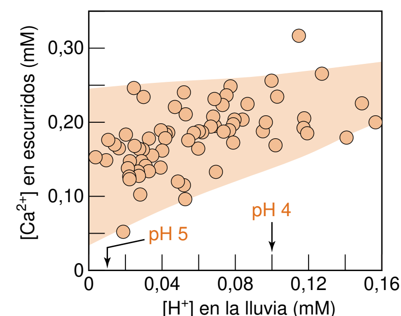


Figura 9.4 La concentración de calcio en el agua de lluvia ácida que resbala sobre mármol (que fundamentalmente es $CaCO_3$) aumenta a medida que la concentracion de protones en la lluvia aumenta. [Datos tomados de P. A. Baedecker y M. M. Reddy, «The Erosion of Carbonate Stone by Acid Rain», *J. Chem. Ed.,* **1993**, *70*, 104. Este artículo describe una práctica de laboratorio sobre la erosión de las piedras.]

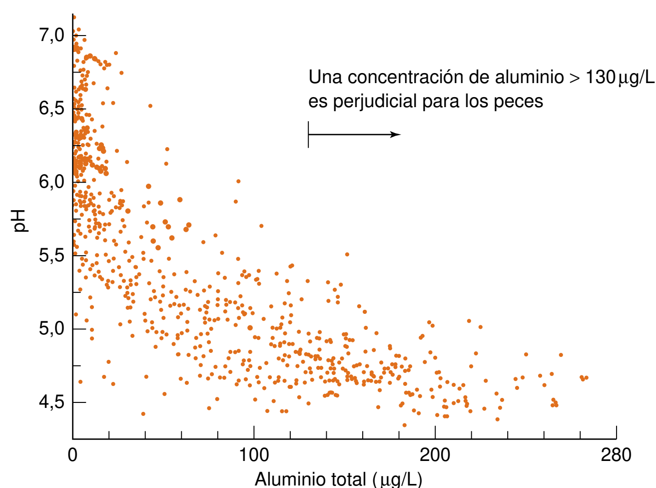


Figura 9.5 Relación entre el aluminio total (disuelto + suspendido) de 1000 lagos noruegos y el pH del agua del lago. Cuanto más ácidas son las aguas, mayor es la concentración de aluminio. [Tomado de G. Howells, *Acid Rain and Acid Waters*, 2a ed. (Hertfordshire: Ellis Horwood, 1995).]

Solubilidad del oxalato de bario

Para añadir un nivel más de complicación a los problemas de equilibrio, consideraremos la disolución de $Ba(C_2O_4)$, cuyo anión tiene dos reacciones consecutivas con el agua:



$$Ba(C_2O_4)(s) \rightleftharpoons Ba^{2+} + \underset{\text{oxalato}}{C_2O_4^{2-}} \qquad K_{ps} = 1 \times 10^{-6} \qquad (9.20)$$



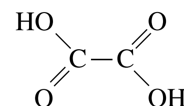
$$C_2O_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HC_2O_4^- + OH^- \qquad K_{b1} = 1{,}85 \times 10^{-10} \qquad (9.21)$$



$$HC_2O_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_2C_2O_4(aq) + OH^- \qquad K_{b2} = 1{,}79 \times 10^{-13} \qquad (9.22)$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = 1{,}0 \times 10^{-14} \qquad (9.23)$$

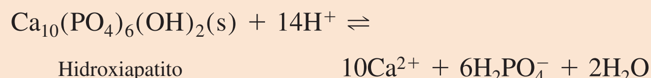


Ácido oxálico
$K_{a1} = 5{,}60 \times 10^{-2}$
$K_{a2} = 5{,}42 \times 10^{-5}$

Tal como se dice en el capítulo 6 $K_{b2} = K_w/K_{a1}$ y $K_{b1} = K_w/K_{a2}$.

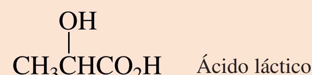
Recuadro 9.3 pH y caries dentales

El esmalte que cubre los dientes contiene el mineral hidroxiapatito, un hidroxifosfato de calcio. Este mineral poco soluble se disuelve en ácido, porque tanto el PO_4^{3-} como OH^- reaccionan con H^+.



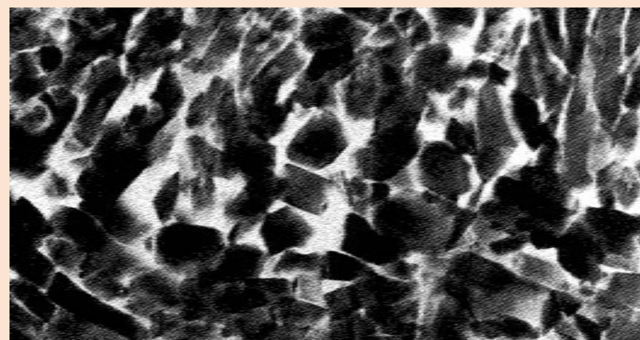
$$\underset{\text{Hidroxiapatito}}{Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2(s)} + 14H^+ \rightleftharpoons 10Ca^{2+} + 6H_2PO_4^- + 2H_2O$$

Las bacterias, al adherirse a los dientes, causan la caries, debido al ácido láctico que producen al metabolizar azúcares.

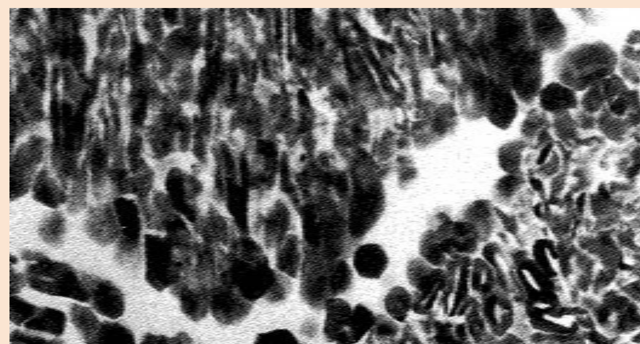


$$CH_3\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}HCO_2H \quad \text{Ácido láctico}$$

El ácido láctico disminuye el pH en la superficie de los dientes a menos de 5. A un pH por debajo de 5,5, el hidroxiapatito se disuelve, y empiezan a aparecer caries, como se muestra en las microfotografías electrónicas. El fluoruro inhibe la formación de caries porque forma fluoroapatito, $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, que es menos soluble y más resistente a ácidos que el hidroxiapatito.



a)



b)

a) Microfotografía electrónica de transmisión del esmalte dental normal humano, mostrando cristales de hidroxiapatito. *b*) Esmalte cariado, en el que se ven zonas donde el mineral ha sido atacado por el ácido. [Con autorización de D. B. Scott, J. W. Simmelink y V. K. Nygaard, Case Western Reserve University, School of Dentistry. Publicado originariamente en *J. Dent. Res.* **1974**, *53*, 165.]

El oxalato es una base débil que reacciona con el H_2O para $HC_2O_4^-$, y de ese modo desplaza la reacción 9.20 hacia la derecha y aumenta la solubilidad del $Ba(C_2O_4)$. Examinemos los equilibrios para hallar la composición de una disolución de $Ba(C_2O_4)$.

Paso 1. Reacciones pertinentes. De la 9.20 a la 9.23. Vale la pena volver a afirmar que si hubiese otras reacciones de importancia la composición que calcularíamos sería errónea. Estamos limitados necesariamente por el conocimiento que se tenga de las reacciones químicas del sistema.

Paso 2. Balance de cargas. Si no se ajusta el pH por medios externos, el balance de cargas es el siguiente

$$2[Ba^{2+}] + [H^+] = 2[C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [OH^-] \tag{9.24}$$

Paso 3. Balance de masas. Por cada átomo de Ba en la disolución, hay uno de oxalato. Si todo el oxalato permaneciese como $C_2O_4^{2-}$, el balance de masas sería $[Ba^{2+}] = [C_2O_4^{2-}]$. Pero el oxalato reacciona con el agua para dar $HC_2O_4^-$ y $H_2C_2O_4$. El balance de masas es, por tanto,

$$[Ba^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4] \tag{9.25}$$

Paso 4. Constantes de equilibrio

$$K_{ps} = [Ba^{2+}][C_2O_4^{2-}] = 1 \times 10^{-6} \tag{9.26}$$

$$K_{b1} = \frac{[HC_2O_4^-][OH^-]}{[C_2O_4^{2-}]} = 1{,}85 \times 10^{-10} \tag{9.27}$$

$$K_{b2} = \frac{[H_2C_2O_4][OH^-]}{[HC_2O_4^-]} = 1{,}79 \times 10^{-13} \tag{9.28}$$

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14} \tag{9.29}$$

Paso 5. Se cuentan las ecuaciones y las incógnitas. Hay seis ecuaciones (de 9.24 a 9.29) y seis incógnitas: $[Ba^{2+}]$, $[C_2O_4^{2-}]$, $[HC_2O_4^-]$, $[H_2C_2O_4]$, $[H^+]$ y $[OH^-]$.

Paso 6. Resolución del sistema.

El balance de cargas (9.24) no es válido, porque añadimos nuevos iones para ajustar el pH.

Simplifiquemos el caso suponiendo que el pH *está fijado* por algún medio externo. Conocido el pH siempre podemos decir que $[OH^-] = K_w/[H^+]$. Y conocido $[OH^-]$ la estrategia es expresar las concentraciones de $HC_2O_4^-$ y $H_2C_2O_4$ en función de $[C_2O_4^{2-}]$, de modo que se puede simplificar el balance de masas (9.25). Así pues, a partir de la ecuación 9.27 se puede escribir

$$[HC_2O_4^-] = \frac{K_{b1}[C_2O_4^{2-}]}{[OH^-]} \quad \textbf{(9.30)}$$

Sustituyendo la ecuación 9.30 en la 9.28 se obtiene

$$[H_2C_2O_4] = \frac{K_{b2}[HC_2O_4^-]}{[OH^-]} = \frac{K_{b1}K_{b2}[C_2O_4^{2-}]}{[OH^-]^2} \quad \textbf{(9.31)}$$

Ahora se pueden usar estos valores de $H_2C_2O_4$ y $HC_2O_4^-$ en la ecuación 9.25 y escribir

$$[Ba^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4]$$

$$[Ba^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + \frac{K_{b1}}{[OH^-]}[C_2O_4^{2-}] + \frac{K_{b1}K_{b2}}{[OH^-]^2}[C_2O_4^{2-}]$$

$$[Ba^{2+}] = [C_2O_4^{2-}]\left(1 + \frac{K_{b1}}{[OH^-]} + \frac{K_{b1}K_{b2}}{[OH^-]^2}\right) \quad \textbf{(9.32)}$$

Introduciendo esta relación entre $[Ba^{2+}]$ y $[C_2O_4^{2-}]$ en el producto de solubilidad se resuelve el problema

$$K_{ps} = [Ba^{2+}][C_2O_4^{2-}]$$

$$K_{ps} = [Ba^{2+}]\frac{[Ba^{2+}]}{\left(1 + \frac{K_{b1}}{[OH^-]} + \frac{K_{b1}K_{b2}}{[OH^-]^2}\right)}$$

Y finalmente despejando $[Ba^{2+}]$ resulta

$$[Ba^{2+}] = \sqrt{K_{ps}\left(1 + \frac{K_{b1}}{[OH^-]} + \frac{K_{b1}K_{b2}}{[OH^-]^2}\right)} \quad \textbf{(9.33)}$$

Calculemos esta expresión en un caso que no es muy complicado y que puede ser resuelto con una calculadora. Supongamos que se fija el pH a 2,00 con un tampón. Introduciendo $[OH^-] = 10^{-12}$ en la ecuación 9.33, se halla que $[Ba^{2+}] = 0{,}01_{48}$. Con una hoja de cálculo como la del recuadro 9.2 se puede hallar el pH de una disolución saturada de $Ba(C_2O_4)$ a la que no se le haya añadido tampón. Ese pH es sólo el que satisface el balance 9.24, y que resulta ser 7,65. Este pH tiene sentido porque el oxalato es una base débil, y el Ba^{2+} tiene sólo un débil carácter ácido.

Cuestión a resolver Mostrar que las demás concentraciones a pH 2,00 son

$[C_2O_4^{2-}] = 6{,}_{76} \times 10^{-5}$ M

$[HC_2O_4^-] = 0{,}01_{25}$ M

$[H_2C_2O_4] = 0{,}002_{24}$ M

La hoja de cálculo nos permite construir la figura 9.6, que muestra la influencia de un pH impuesto sobre la composición de una disolución saturada de BaC_2O_4. Por debajo de un pH 1,25 (= pK_a) el $H_2C_2O_4$ es la forma predominante, y el $[Ba^{2+}] = [H_2C_2O_4]$. Entre pH 1,25 y 4,27 (= pK_{a2}), la forma predominante es $[HC_2O_4^-]$ y $[Ba^{2+}] \approx [HC_2O_4^-]$. Por encima de pH = 4,27, la forma predominante es $[C_2O_4^{2-}]$ y $[Ba^{2+}] \approx [C_2O_4^{2-}]$. La solubilidad del BaC_2O_4 aumenta al disminuir el pH, porque se consume $C_2O_4^{2-}$ por reacción con el H^+, desplazando la reacción 9.20 hacia la derecha.

Recapitulación

Hasta ahora se ha tratado del cálculo de la solubilidad de sales del tipo MA, donde M es un metal y A es un anión básico. El anión puede reaccionar con el agua para dar HA, H_2A, … etc. Un procedimiento general para hallar la composición de un sistema cuando se fija el pH es el siguiente:

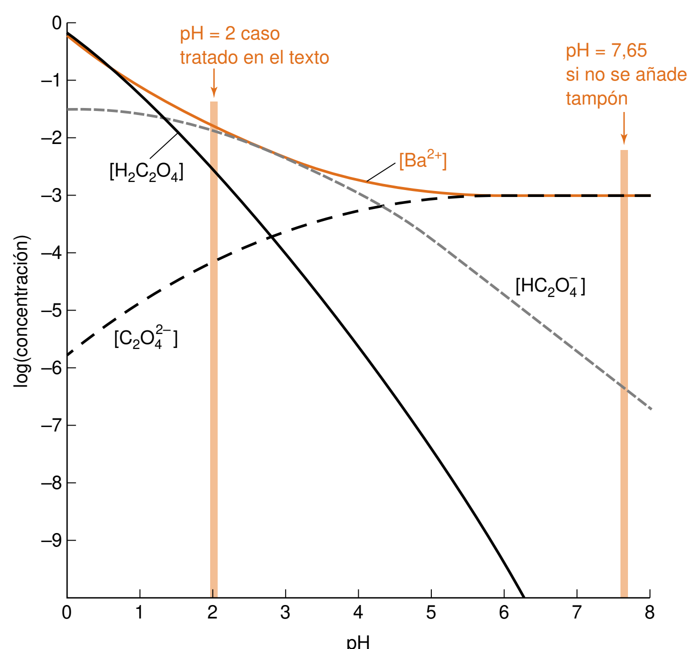


Figura 9.6 Influencia del pH en la concentración de especies en una disolución saturada de BaC_2O_4. A medida que el pH disminuye, H^+ reacciona con $C_2O_4^{2-}$ para producir $HC_2O_4^-$ y $H_2C_2O_4$, y la concentración de Ba^{2+} aumenta. La escala de ordenadas es logarítmica.

Paso 1. Escribir todas las ecuaciones, usando el tratamiento sistemático de equilibrio.
Paso 2. Escribir expresiones de cada forma protonada del anión (H_nA) en términos de A.
Paso 3. Sustituir las expresiones de H_nA del paso 2 en el balance de masas, para deducir una relación entre [M] y [A].
Paso 4. Introducir esta relación entre [M] y [A] en el producto de solubilidad, y despejar [M].
Paso 5. A partir de [M] y $[OH^-]$, usar las distintas constantes de equilibrio para hallar las concentraciones de cada forma del anión.

Si se dispone de una hoja de cálculo y se aplica el método del recuadro 9.2, se puede hallar la composición de cualquier sistema, aun sin conocer de antemano el pH. La hoja de cálculo permite también construir un diagrama como el de la figura 9.6, que muestra la composición en todo un intervalo de pH.

Limitaciones de estos cálculos

En todos los problemas de equilibrio, en definitiva, el factor limitante es la comprensión que se tenga del sistema químico. Si no conocemos todos los equilibrios que intervienen, no es posible calcular correctamente la composición de una disolución.

Por ejemplo, la tabla 6.3 nos dice que el Ba^{2+} reacciona con el OH^- para formar $BaOH^+$ ($K = 4,4$). Despreciamos esta reacción en nuestro tratamiento de solubilidad del BaC_2O_4. Afortunadamente para nosotros la formación de $BaOH^+$ no es significativa hasta que el pH no llegue a ser próximo a 13, que con buen juicio hemos dejado fuera de la figura 9.6. Por ignorancia de muchas reacciones químicas, indudablemente simplificamos mucho muchos problemas de equilibrio.[6]

Se han hecho al menos dos simplificaciones en el ejemplo del BaC_2O_4. Una, que no se han usado coeficientes de actividad, que en rigor habrían de figurar en todos los equilibrios. En segundo lugar, se han utilizado las constantes de que se disponía. Las constantes de disociación ácida del oxálico que aparecen en el Apéndice G se aplican a 25 °C y a cero de fuerza iónica. El producto de solubilidad del BaC_2O_4 que aparece en el Apéndice F tiene una nota al pie de página que dice que se aplica a 20 °C y a una fuerza iónica de 0,01. Exigiría mucho trabajo hallar o medir las constantes de equilibrio que se aplican a un conjunto deseado de condiciones. Las figuras 9.6 y 9.3 sólo se pueden considerar modestas aproximaciones. Al seleccionar las condiciones para hacer un análisis químico, normalmente basta una información aproximada.

Términos importantes

Balance de cargas — Balance de masas

Resumen

En un tratamiento sistemático de equilibrio se escriben todas las expresiones de los equilibrios que intervienen, así como los balances de cargas y masas. El balance de cargas afirma que la suma de todas las cargas positivas de una disolución es igual a la suma de todas las cargas negativas. El balance de masas afirma que la suma de los moles de todas las formas de un elemento que hay en disolución debe ser igual a los moles del elemento con que se preparó la disolución. Hay que asegurarse de que haya tantas ecuaciones como incógnitas, y a continuación hallar la concentración de cada una de las especies, usando operaciones algebraicas, intuición, aproximaciones, magia o cualquier otro recurso a la mano. Una hoja de cálculo nos permite resolver problemas complicados con relativamente poca magia. La aplicación de este procedimiento a sales de aniones básicos demuestra que sus solubilidades aumentan a pH bajos, porque el anión se protona en disolución ácida.

Ejercicios

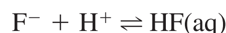
9.A. Escribir el balance de cargas de una disolución preparada disolviendo CaF_2 en agua. Tener presente que el CaF_2 puede dar Ca^{2+}, F^- y CaF^+.

9.B. ***a***) Escribir el balance de masas de $CaCl_2$ en agua, si las especies acuosas son Ca^{2+} y Cl^-.
b) Escribir el balance de masas si las especies son Ca^{2+}, Cl^- y $CaCl^+$.

9.C. ***a***) Escribir el balance de masas de CaF_2 si las reacciones son



$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^-$$



$$F^- + H^+ \rightleftharpoons HF(aq)$$

b) Escribir un balance de masas de CaF_2 en agua, si además de las reacciones anteriores, tiene lugar la siguiente reacción:



$$HF(aq) + F^- \rightleftharpoons HF_2^-$$

9.D. Escribir un balance de masas de una disolución acuosa de $Ca_3(PO_4)_2$, si las especies acuosas son Ca^{2+}, PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$ y H_3PO_4.

9.E. ***a***) Hallar las concentraciones de Ag^+, CN^- y HCN en una disolución saturada de AgCN, cuyo pH se fija en 9,00. Tener presente los siguientes equilibrios:



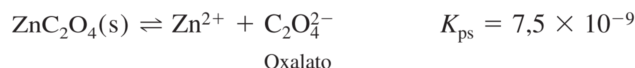
$$AgCN(s) \rightleftharpoons Ag^+ + CN^- \qquad K_{ps} = 2,2 \times 10^{-16}$$



$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN(aq) + OH^- \qquad K_b = 1,6 \times 10^{-5}$$

b) *Problema con actividades.* Usando coeficientes de actividad, contestar a ***a***) suponiendo que la fuerza iónica se fija en 0,10 M por adición de una sal inerte. Cuando se usan actividades, la afirmación de que el pH es 9,00 significa que $-\log\,[H^+]\,\gamma_{H^+} = 9,00$.

9.F. Calcular la solubilidad del oxalato de cinc, ZnC_2O_4 (g/L) en una disolución mantenida a pH 3,00. Considerar los equilibrios



$$ZnC_2O_4(s) \rightleftharpoons Zn^{2+} + \underset{\text{Oxalato}}{C_2O_4^{2-}} \qquad K_{ps} = 7,5 \times 10^{-9}$$



$$C_2O_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HC_2O_4^- + OH^- \qquad K_{b1} = 1,8 \times 10^{-10}$$



$$HC_2O_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_2C_2O_4 + OH^- \qquad K_{b2} = 1,8 \times 10^{-13}$$

9.G. Hallar la concentración de Br^- en una disolución que está saturada *tanto* en TlBr como $PbBr_2$. Este problema va a generar una ecuación cúbica, que puede calcularse a mano, por aproximaciones sucesivas o mediante una hoja de cálculo.

Problemas

Balance de cargas

9.1. Expresar en palabras el significado de la ecuación del balance de cargas.

9.2. Escribir un balance de cargas de una disolución que contiene H^+, OH^-, Ca^{2+}, HCO_3^-, CO_3^{2-}, $Ca(HCO_3)^+$, $Ca(OH)^+$, K^+ y ClO_4^-.

9.3. Escribir un balance de cargas de una disolución de H_2SO_4, si el H_2SO_4 se ioniza en HSO_4^- y SO_4^{2-}.

9.4. Escribir el balance de cargas de una disolución de ácido arsénico, H_3AsO_4, sabiendo que el ácido se puede disociar en $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ y AsO_4^{3-}. Mirar la estructura del ácido arsénico en el apéndice G, y escribir la estructura del $HAsO_4^{2-}$.

9.5. ***a***) Suponer que el $MgBr_2$ se disuelve dando Mg^{2+} y Br^-. Escribir la ecuación de balance de cargas de esta disolución acuosa.
b) ¿Cuál es el balance de cargas si además de Mg^{2+} y Br^- se forma $MgBr^+$?

9.6. Este problema muestra qué ocurriría si no existiese balance de cargas en una disolución. La fuerza entre 2 cargas q_1 y q_2 (culombios, C) es

$$\text{Fuerza (newtons, N)} = -(8,988 \times 10^9)\frac{q_1 q_2}{r^2}$$

donde r es la distancia (metros) entre las dos cargas. ¿Cuál es la fuerza entre dos vasos separados entre sí 1,5 m, si un vaso contiene 250 mL de una disolución con un exceso de cargas negativas

$1{,}0 \times 10^{-6}$ M, y el otro tiene 250 mL de un exceso de cargas positivas $1{,}0 \times 10^{-6}$ M? Advertir que un mol de carga son $9{,}648 \times 10^4$ C. Convertir la fuerza en N a lb mediante el factor 0,2248 lb/N.

Balance de masas

9.7. Expresar el significado de la ecuación del balance de masas.

9.8. Suponiendo que el $MgBr_2$ se disuelve para dar Mg^{2+} y Br^-.

a) Escribir el balance de masas del Mg^{2+} en una disolución $MgBr_2$ 0,20 M.

b) Escribir un balance de masas del Br^- en una disolución $MgBr_2$ 0,20 M.

Suponiendo ahora que se forma también $MgBr^+$, además de Mg^{2+} y Br^-.

c) Escribir el balance de masas del Mg^{2+} en una disolución $MgBr_2$ 0,20 M.

d) Escribir el balance de masas del Br^- en una disolución $MgBr_2$ 0,20 M.

9.9. El balance de masas de una disolución acuosa de acetato sódico, $Na^+CH_3CO_2^-$, 0,1 M es simplemente $[Na^+] = 0{,}1$ M. Escribir el balance de masas del acetato.

9.10. Considerar la disolución del compuesto X_2Y_3, que da $X_2Y_2^{2+}$, X_2Y^{4+}, $X_2Y_3(aq)$ e Y^{2-}. Usar el balance de masas para hallar una ecuación que exprese $[Y^{2-}]$ en términos de las otras concentraciones. Simplificar la respuesta lo más posible.

Tratamiento sistemático de equilibrios

9.11. ¿Por qué se excluyen de los balances de carga y de masa los coeficientes de actividad?

9.12. Usar el tratamiento sistemático de equilibrio para calcular la concentración de Zn^{2+} en una disolución saturada de $Zn_2[Fe(CN)_6]$, que se disocia en Zn^{2+} y $Fe(CN)_6^{4-}$ (ferrocianuro).

9.13. Calcular la concentración de cada uno de los iones de una disolución de $Mg(OH)_2$ $4{,}0 \times 10^{-8}$ M, que se disocia completamente en Mg^{2+} y OH^-.

9.14. ***a***) Calcular la relación $[Pb^{2+}]/[Sr^{2+}]$ en una disolución acuosa saturada en PbF_2 ***y*** SrF_2.

b) Escribir las ecuaciones que se necesitan para hallar las concentraciones de las especies si los equilibrios son



$$PbF_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2F^- \qquad K_{ps} \text{ (para } PbF_2)$$



$$SrF_2(s) \rightleftharpoons Sr^{2+} + 2F^- \qquad K_{ps} \text{ (para } SrF_2)$$



$$F^- + H_2O \rightleftharpoons HF + OH^- \qquad K_b$$



$$Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons PbOH^+ + OH^- \qquad \beta_1$$

9.15. Considerando los equilibrios que se indican abajo, deducir una ecuación que relacione $[M^{2+}]$, K_1 y K_2 cuando se disuelven 0,10 moles de MX_2 en 1,00 L de agua.



$$M^{2+} + X^- \rightleftharpoons MX^+ \qquad K_1$$



$$MX^+ + X^- \rightleftharpoons MX_2(aq) \qquad K_2$$

Influencia del pH en la solubilidad

9.16. ¿Por qué aumenta la solubilidad de una sal de anión básico al disminuir el pH? Escribir reacciones químicas que expliquen cómo moviliza la lluvia ácida cantidades traza de elementos metálicos tóxicos, a partir de materiales relativamente inertes, como mineral de galena (PbS) y de cerusita ($PbCO_3$), pasándolos al medio ambiente, donde los metales pueden ser absorbidos por plantas y animales.

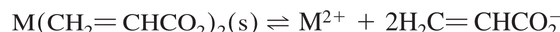
9.17. ***a***) Explicar por qué muchos de los ríos citados en el recuadro 9.1 se encuentran en la recta definida por $[HCO_3^-] = 2[Ca^{2+}]$.

b) ¿Qué ocurre en los ríos que se encuentran por encima de esa línea?

c) El río Grande se encuentra por debajo de esa línea. Proponer una hipótesis sobre lo que pueda estar ocurriendo en este río.

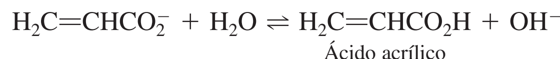
9.18. Usar el procedimiento del apartado 9.4 para calcular las concentraciones de Ca^{2+}, F^- y HF en una disolución saturada en CaF_2 a pH 2,00.

9.19. Una sal del ácido acrílico tiene la fórmula $M(H_2C{=}CHCO_2)_2$. Hallar $[M^{2+}]$ en una disolución saturada de esta sal, si $[OH^-]$ es igual a $1{,}8 \times 10^{-10}$ M. Los equilibrios son



$$M(CH_2{=}CHCO_2)_2(s) \rightleftharpoons M^{2+} + 2H_2C{=}CHCO_2^-$$

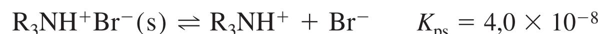
$$K_{ps} = 6{,}3 \times 10^{-14}$$



$$H_2C{=}CHCO_2^- + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{Ácido acrílico}}{H_2C{=}CHCO_2H} + OH^-$$

$$K_b = 1{,}8 \times 10^{-10}$$

9.20. Se tiene una disolución saturada de $R_3NH^+Br^-$, donde R es un grupo orgánico. Hallar la solubilidad, mol/L de $R_3NH^+Br^-$, en una disolución suya mantenida a pH 9,50.

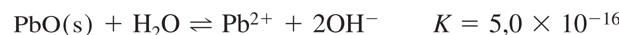


$$R_3NH^+Br^-(s) \rightleftharpoons R_3NH^+ + Br^- \qquad K_{ps} = 4{,}0 \times 10^{-8}$$



$$R_3NH^+ \rightleftharpoons R_3N + H^+ \qquad K_a = 2{,}3 \times 10^{-9}$$

9.21. ***a***) ¿Cuántos moles de PbO se disolverán en 1,00 L de disolución, si el pH se mantiene a 10,50? Considerar el siguiente equilibrio



$$PbO(s) + H_2O \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2OH^- \qquad K = 5{,}0 \times 10^{-16}$$

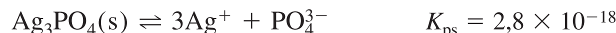
b) Contestar a la misma pregunta que en ***a*****),** pero considerando también la reacción



$$Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons PbOH^+ + H^+ \qquad K_a = 2{,}5 \times 10^{-8}$$

c) *Problema con actividades.* Responder a ***a***) y ***b***) usando coeficientes de actividad y suponiendo que la fuerza iónica se fija en 0,050 M. Usar el mismo valor de radio iónico para el Pb^{2+} y $PbOH^+$.

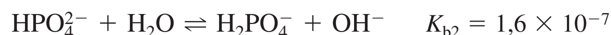
9.22. Calcular la molaridad de Ag^+ en una disolución acuosa saturada de Ag_3PO_4 a pH 6,00, si los equilibrios son



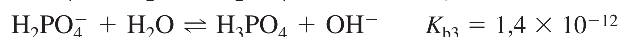
$$Ag_3PO_4(s) \rightleftharpoons 3Ag^+ + PO_4^{3-} \qquad K_{ps} = 2{,}8 \times 10^{-18}$$



$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^- \qquad K_{b1} = 2{,}3 \times 10^{-2}$$



$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^- \qquad K_{b2} = 1{,}6 \times 10^{-7}$$



$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4 + OH^- \qquad K_{b3} = 1{,}4 \times 10^{-12}$$

9.23. Cuando se disuelve el sulfato amónico, tanto el anión como el catión experimentan reacciones ácido-base:



$$(NH_4)_2SO_4(s) \rightleftharpoons 2NH_4^+ + SO_4^{2-} \qquad K_{ps} = 276$$



$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3(aq) + H^+ \qquad K_a = 5{,}70 \times 10^{-10}$$



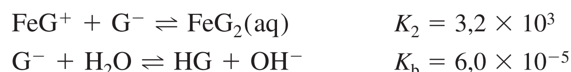
$$SO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HSO_4^- + OH^- \qquad K_b = 9{,}80 \times 10^{-13}$$

a) Escribir el balance de cargas de este sistema.

b) Escribir un balance de masas de este sistema.

c) Hallar la concentración de $NH_3(aq)$, si el pH se fija a 9,25.

9.24. Considerar los siguientes equilibrios simultáneos



$$FeG^+ + G^- \rightleftharpoons FeG_2(aq) \qquad K_2 = 3{,}2 \times 10^3$$
$$G^- + H_2O \rightleftharpoons HG + OH^- \qquad K_b = 6{,}0 \times 10^{-5}$$

donde G es el aminoácido glicina, $^+H_3NCH_2CO_2^-$. Suponer que se disuelven 0,050 0 moles de FeG_2 en 1,00 L.

a) Escribir el balance de cargas.

b) Escribir dos balances de masas independientes.

c) Usando *coeficientes de actividad.* Hallar $[FeG^+]$, si se fija el pH a 8,50 y la fuerza iónica es 0,10 M. Para FeG^+, usar $\gamma = 0{,}79$ y para G^- usar $\gamma = 0{,}78$.

9.25. Usar el procedimiento del recuadro 9.2 para reconstruir la figura 9.3. En la hoja de cálculo debe haber columnas para pH (haciéndolo variar de 0 a 14 en incrementos de 0,5), $[H^+]$, $[OH^-]$, $[Ca^{2+}]$, $[F^-]$ y [HF]. Advertir que la ordenada de la figura 9.3 es logarítmica.

9.26. Usar las ecuaciones 9.26, 9.30 y 9.31 para crear una hoja de cálculo y reconstruir la figura 9.6. En la hoja de cálculo debe haber columnas para pH (haciéndolo variar de 0 a 14 en incrementos de 0,5), $[H^+]$, $[OH^-]$, $[Ba^{2+}]$, $[C_2O_4^{2-}]$, $[HC_2O_4^-]$ y $[H_2C_2O_4]$. En la última columna, hay que escribir la carga total, que es $2[Ba^{2+}] + [H^+] - [OH^-] - [HC_2O_4] - 2\,[C_2O_4^{2-}]$. Para hallar el pH de una disolución saturada de BaC_2O_4 sin control externo de pH, variar el pH para minimizar la carga total. Demostrar que el pH de una disolución saturada de BaC_2O_4 es 7,65.

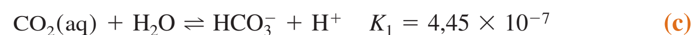
9.27. Usar una hoja de cálculo semejante a la del problema 9.26 para calcular el pH de una disolución acuosa saturada de oxalato de cinc, ZnC_2O_4 ($K_{ps} = 7{,}5 \times 10^{-9}$).

9.28. Construir un gráfico análogo al de la figura 9.6 para el sistema Ag_3PO_4 del problema 9.22. Hallar el pH de una disolución acuosa saturada de Ag_3PO_4.

9.29. *Equilibrios heterogéneos y solubilidad de la calcita.* Si el agua del río del recuadro 9.1 está saturada con calcita ($CaCO_3$), la concentración de Ca^{2+} está regida por los siguientes equilibrios



$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-} \qquad K_{ps} = 4{,}5 \times 10^{-9} \qquad \text{(a)}$$
$$CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(aq) \qquad K_{CO_2} = 0{,}032 \qquad \text{(b)}$$

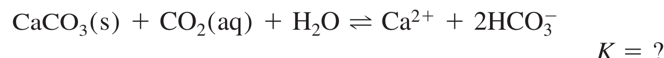


$$CO_2(aq) + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \qquad K_1 = 4{,}45 \times 10^{-7} \qquad \text{(c)}$$



$$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+ \qquad K_2 = 4{,}69 \times 10^{-11} \qquad \text{(d)}$$

a) Combinar estas ecuaciones para obtener la reacción neta de abajo, y hallar la constante de equilibrio de esta reacción.



$$CaCO_3(s) + CO_2(aq) + H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2HCO_3^- \qquad K = ?$$

b) El balance de masas de la reacción neta es $[HCO_3^-] = 2[Ca^{2+}]$. Hallar la concentración de Ca^{2+} (en moles/L y mg/L) en equilibrio con el CO_2 atmosférico (cuya presión es $P_{CO_2} = 3{,}2 \times 10^{-4}$ atm). Localizar este punto en la línea del recuadro 9.1. (El CO_2 atmosférico aumenta tan rápidamente [recuadro 20.1] que ha sido necesario revisar los datos de la P_{CO_2} entre las ediciones de este texto. Es un ejemplo de cómo está cambiando el medio ambiente, lo que acarreará graves consecuencias a las futuras generaciones.)

c) La concentración de Ca^{2+} en el río Don es 80 mg/L. ¿Cuál es la concentración efectiva del CO_2 gaseoso en equilibrio con esta concentración de Ca^{2+}? ¿Cómo puede tener el río esta cantidad de CO_2?

9.30. *Pares iónicos.* En una disolución de sulfato de cinc, una parte de cationes y aniones están fuertemente asociados en forma de *pares iónicos*



$$Zn^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons ZnSO_4(aq) \quad \text{(par iónico)}$$

$$K = \frac{[ZnSO_4(aq)]\gamma_{ZnSO_4}}{[Zn^{2+}]\gamma_{Zn^{2+}}[SO_4^{2-}]\gamma_{SO_4^{2-}}} = 2{,}0 \times 10^2$$

Dado que el par iónico es neutro, su coeficiente de actividad (γ_{ZnSO_4}) se puede suponer que vale 1. El balance de masas de una disolución de $ZnSO_4$ 0,10 F es 0,010 M = $[Zn^{2+}]+[ZnSO_4(aq)]$; y además sabemos que $[Zn^{2+}] = [SO_4^{2-}]$, aunque no sepamos ninguna de las dos concentraciones.

a) Despreciando coeficientes de actividad, usar el equilibrio de par iónico para calcular la concentración de Zn^{2+} en la disolución.

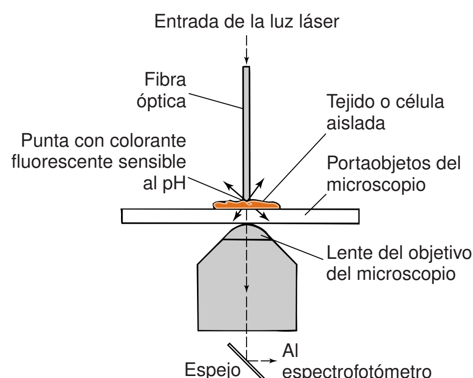
b) Usar la respuesta a *a*) para calcular la fuerza iónica de la disolución y los coeficientes de Zn^{2+} y SO_4^{2-}. Repetir los cálculos de *a*) usando coeficientes de actividad

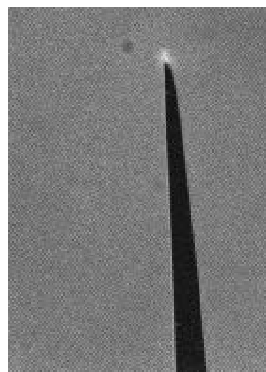
c) Repetir el procedimiento de *b*) dos veces más, para hallar una buena estimación de $[Zn^{2+}]$. ¿Qué porcentaje de sal se encuentra formando pares iónicos? ¿Cuál es la fuerza iónica de la disolución? La respuesta calculada está en buen acuerdo con los datos experimentales.[7]

Equilibrios de ácidos y bases monopróticos

10

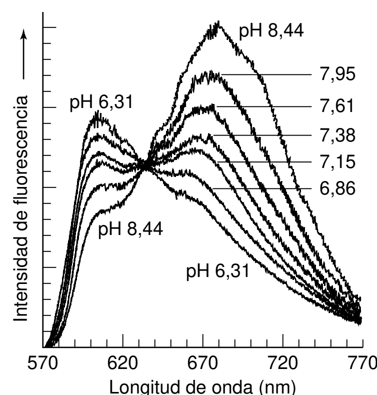
Medida del pH en el interior de una célula





La microfotografía muestra la luz emitida por la punta de una fibra óptica introducida en un embrión de rata. El espectro de emisión depende del pH del fluido que rodea a la fibra. Antes del desarrollo de este método microscópico, se tenían que homogeneizar 1000 embriones para hacer una única medida. [Por cortesía de R. KOPELMAN y W. TAN, Universidad de Michigan.]

Una fibra óptica cuidadosamente construida, con un colorante fluorescente sensible al pH unido a su punta, puede usarse para medir el pH dentro de un embrión, e incluso de una única célula.[1] Se introduce la fibra dentro de la muestra, y se envía luz láser a través de ella. Las moléculas del colorante que se encuentran en la punta de la fibra absorben la luz láser, y emiten fluorescencia, cuyo espectro depende del pH del medio circundante, como muestran los espectros de la figura. El pH es uno de los factores más importantes que determinan la velocidad y la termodinámica de cualquier proceso biológico.



Edad del embrión (días)	pH[a]
10	7,51 ± 0,035
11	7,40 ± 0,026
12	7,31 ± 0,021

a. Medido en 7 embriones individuales.

Los espectros muestran la influencia del pH en la intensidad de fluorescencia. La relación de la intensidad de fluorescencia en el pico de mayor longitud de onda (próximo a 680 nm), comparado con el pico a longitud de onda menor (próximo a 600 nm), es una función sensible a los cambios de pH en las proximidades del pH fisiológico (pH 7). [Tomado de A. SONG, S. PARUS, y R. KOPELMAN, «High-Performance Fiber-Optic pH Microsensors», *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 863.]

Los ácidos y bases son esenciales en prácticamente todas las aplicaciones de la Química y para el uso inteligente de muchas técnicas analíticas, como la cromatografía y la electroforesis. Por ejemplo, sería difícil hablar de purificación de proteínas o de meteorización de rocas sin comprender las reacciones de ácidos y bases. Los capítulos 10 a 12 son, probablemente, los más importantes de este libro para aquellos que *no* cursan carrera de químicas. Este capítulo desarrolla los equilibrios ácido-base y los tampones con especial detalle. El capítulo 11 trata de los ácidos y bases dipróticos (compuestos con dos protones ácidos) y los sistemas polipróticos. Casi todas las macromoléculas biológicas son polipróticas. El capítulo 12 describe las valoraciones ácido-base. Se debe estar ya familiarizado con los conceptos de ácido y base que se trataron en los apartados 6.7 a 6.9.

En la tabla 6 hay una lista de ácidos y bases fuertes que conviene memorizar.

10.1 Ácidos y bases fuertes

Nada más fácil que calcular el pH de una disolución de HBr 0,10 M. Puesto que HBr es un **ácido fuerte**, la reacción

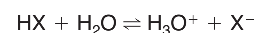


$$HBr + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Br^-$$

transcurre por completo, y la concentración de H_3O^+ es 0,10 M. Normalmente escribiremos H^+ en lugar de H_3O^+, o sea que podemos decir

$$pH = -\log[H^+] = -\log(0{,}10) = 1{,}00$$

Las constantes de equilibrio de la reacción[2]



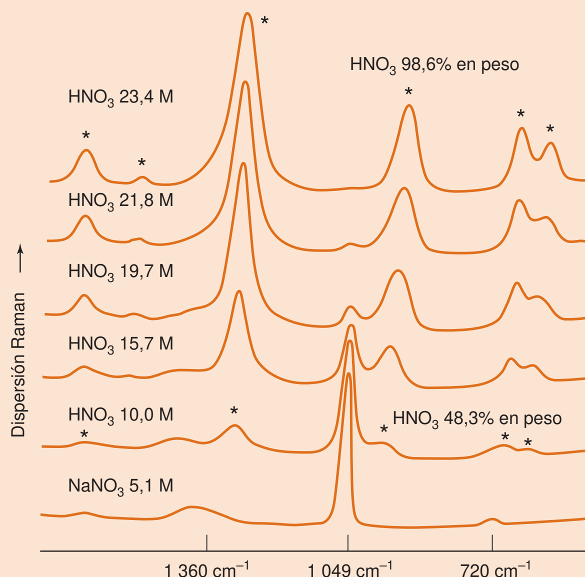
$$HX + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + X^-$$

HCl	$K_a = 10^{3.9}$
HBr	$K_a = 10^{5.8}$
HI	$K_a = 10^{10.4}$
HNO_3	$K_a = 10^{1.4}$

El HNO_3 se comenta en el recuadro 10.2.

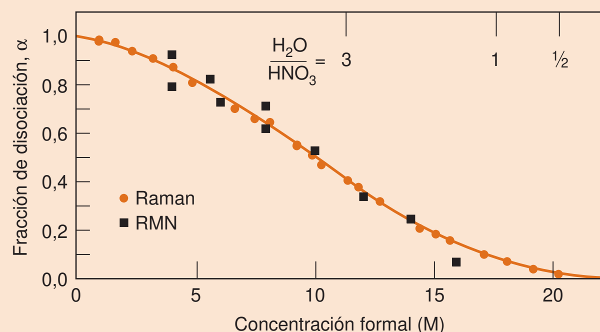
Recuadro 10.1 El ácido HNO_3 concentrado sólo está disociado ligeramente[3]

Los ácidos fuertes en disolución diluida están disociados prácticamente por completo. A medida que aumenta la concentración, disminuye el grado de disociación. La figura muestra un *espectro Raman* de una disolución de ácido nítrico al aumentar la concentración. El espectro mide la dispersión de luz cuya energía se corresponde con los niveles vibracionales de las moléculas. La intensa señal que se presenta a 1049 cm^{-1} de un espectro de $NaNO_3$ 5,1 M es característico del anión libre NO_3^-.



Espectro Raman de disoluciones acuosas de HNO_3 a 25 °C.[3] Las señales a 1360, 1049 y 720 cm^{-1} se deben al anión nitrato libre. La unidad del número de onda "cm^{-1}" es 1 / longitud de onda. Las señales marcadas con un asterisco representan HNO_3 no disociado.

Una disolución de HNO_3 10,0 M presenta una fuerte señal Raman a 1049 cm^{-1}, debido al anión libre NO_3^- del ácido disociado. Las bandas indicadas con un asterisco surgen del HNO_3 *no disociado*. A medida que aumenta la concentración formal desaparece la señal de 1049 cm^{-1} y aumentan las señales atribuidas al HNO_3 no disociado. El gráfico muestra la fracción de disociación deducida a partir de medidas espectroscópicas. Es instructivo darse cuenta de que en las disoluciones tan concentradas como 20 M existen menos moléculas de agua que moléculas de HNO_3. La disociación disminuye porque no hay suficiente disolvente para estabilizar a los iones libres.



Temperatura (°C)	Constante de disociación ácida (K_a)
0	46,8
25	26,8
50	14,9

Ejemplo Cálculo del coeficiente de actividad en un ácido fuerte

Repitamos el cálculo de pH de HBr 0,10 M con toda precisión, usando coeficientes de actividad.

SOLUCIÓN La fuerza iónica del HBr 0,10 M es 0,10 M, y a esa fuerza iónica el coeficiente de actividad de H^+ es 0,83 (tabla 8.1). Hay que tener presente que pH es $-\log \mathcal{A}_{H^+}$, no $-\log[H^+]$.

$$\text{pH} = -\log[H^+]\gamma_{H^+} = -\log(0{,}10)(0{,}83) = 1{,}08$$

Baste haber recordado los coeficientes de actividad. En adelante no se tendrá normalmente en cuenta, a menos que haya alguna razón específica para ello.

¿Cómo calculamos el pH de KOH 0,10 M? KOH es una **base fuerte** (se disocia completamente), o sea $[OH^-] = 0{,}10$ M. Como $K_w = [H^+][OH^-]$, podemos escribir

Si se conoce $[OH^-]$, siempre se puede calcular $[H^+]$.

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{0{,}10} = 1{,}0 \times 10^{-13}$$
$$\text{pH} = -\log[H^+] = 13{,}00$$

Hallar el pH de otras concentraciones de KOH es francamente trivial.

$[OH^-]$ (M)	$[H^+]$ (M)	pH
$10^{-3,00}$	$10^{-11,00}$	11,00
$10^{-4,00}$	$10^{-10,00}$	10,00
$10^{-5,00}$	$10^{-9,00}$	9,00

Una relación en general útil es

$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w = 14{,}00$ a 25 °C
La influencia de la temperatura en K_w aparece en la tabla 6.1.

Relación entre pH y pOH:

$$\text{pH} + \text{pOH} = -\log K_w = 14{,}00 \text{ a } 25\ °\text{C} \quad \textbf{(10.1)}$$

Dilema

Todo parece sencillo hasta aquí; pero, ¿cuál es el pH de KOH $1{,}0 \times 10^{-8}$ M? Aplicando el mismo razonamiento, diríamos

$$[H^+] = K_w/(1{,}0 \times 10^{-8}) = 1{,}0 \times 10^{-6} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 6{,}00$$

Añadiendo una base al agua no se puede *disminuir* el pH. (Un pH más bajo es más ácido.) Debe haber algo equivocado.

Pero, ¿cómo puede ser ácida (pH < 7) la disolución en agua pura de la base KOH? Es imposible.

Solución

Claramente, hay algo erróneo en este cálculo. En particular, no se ha tenido en cuenta la contribución de los OH^- procedentes de la ionización del agua. En agua pura, $[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-7}$, que es mayor que la cantidad de KOH añadida a la disolución.

Para resolver este problema, se recurre al tratamiento sistemático del equilibrio. Las especies en disolución son K^+, OH^- y H^+. El balance de cargas es

$$[K^+] + [H^+] = [OH^-] \quad \textbf{(10.2)}$$

y el balance de masas es una afirmación francamente trivial en este caso:

Todo el K^+ proviene del KOH.

$$[K^+] = 1{,}0 \times 10^{-8} \text{ M}$$

El único equilibrio que interviene es

$$[H^+][OH^-] = K_w$$

Hay tres ecuaciones y tres incógnitas ($[H^+]$, $[OH^-]$ y $[K^+]$), de modo que existen datos suficientes para resolver el problema.

Puesto que la incógnita es el pH, se hace $[H^+] = x$. Haciendo $[K^+] = 1,0 \times 10^{-8}$ M en la ecuación 10.2, obtenemos

$$[OH^-] = [K^+] + [H^+] = 1,0 \times 10^{-8} + x$$

Introduciendo esta expresión de $[OH^-]$ en la constante de equilibrio K_w, podemos resolver el problema

$$[H^+][OH^-] = K_w$$
$$(x)(1,0 \times 10^{-8} + x) = 1,0 \times 10^{-14}$$
$$x^2 + (1,0 \times 10^{-8})x - (1,0 \times 10^{-14}) = 0$$
$$x = \frac{-1,0 \times 10^{-8} \pm \sqrt{(1,0 \times 10^{-8})^2 - 4(1)(-1,0 \times 10^{-14})}}{2(1)}$$
$$= 9,6 \times 10^{-8}\ \text{M} \quad \text{o} \quad -1,0 \times 10^{-7}\ \text{M}$$

Solución de una ecuación cuadrática:

$$ax^2 + bx + c = 0$$
$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Conviene retener todos los dígitos en la calculadora, porque b^2 a veces es casi igual a $4ac$. Si se redondea antes de calcular $b^2 - 4ac$, el resultado puede ser despreciable.

Rechazando la solución negativa (porque una concentración no puede ser negativa), concluimos que

$$[H^+] = 9,6 \times 10^{-8}\ \text{M}$$
$$\text{pH} = -\log[H^+] = 7,02$$

Este pH es muy razonable, porque la disolución de KOH 10^{-8} M debe ser algo básica.

La figura 10.1 muestra el pH calculado para diferentes concentraciones de una base o un ácido fuertes disueltos en agua. Podemos desdoblar estas curvas en tres regiones:

1. Cuando la concentración es «alta» ($\geq 10^{-6}$ M), el pH se calcula considerando simplemente los H^+ u OH^- con que se ha preparado la disolución. Es decir, el pH de KOH $10^{-5,00}$ M *es* 9,00,
2. Cuando la concentración es «baja» ($\leq 10^{-8}$ M), el pH es 7,00. No hemos añadido suficiente ácido o base para afectar de forma significativa el pH del agua misma.
3. A concentraciones intermedias ($\sim 10^{-6}$ M a 10^{-8} M), son comparables los efectos de ionización del agua y del ácido o base disueltos. Sólo en esta región es necesario hacer cálculos sistemáticos de equilibrio.

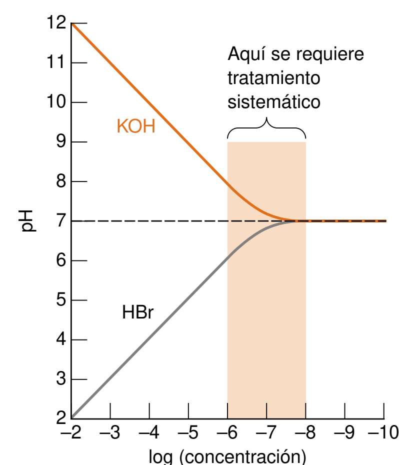


Figura 10.1 pH calculado en función de la concentración de una disolución acuosa de ácido fuerte o base fuerte. Únicamente en el intervalo de concentraciones 10^{-6} a 10^{-8} es preciso recurrir al tratamiento sistemático de equilibrio.

La región 1 es la única que tiene interés práctico. Si no se protegiera una disolución de KOH 10^{-7} M del aire, el pH estaría determinado en gran manera por el CO_2 disuelto, no por el KOH. Para obtener un pH próximo a 7, se debe usar un tampón, y no un ácido o base fuertes.

La concentración de H^+ y de OH^- en agua casi nunca es 10^{-7} M

La habitual idea equivocada de que la disociación del agua siempre produce H^+ 10^{-7} M y OH^- 10^{-7} M es cierto *sólo* en agua pura, cuando no se ha añadido ácido o base. El pH de una disolución de HBr 10^{-4} M, por ejemplo, es 4. La concentración de OH^- es

$$[OH^-] = K_w/[H^+] = 10^{-10}\ \text{M}$$

Cualquier ácido o base inhibe la ionización del agua, como predice el principio de Le Châtelier.

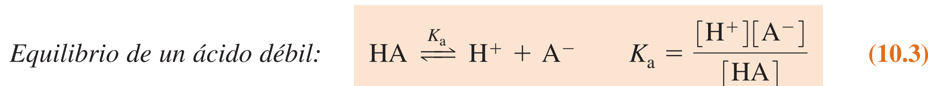
Pero la única fuente de OH^- es la disociación del agua. Si el agua produce solamente OH^- 10^{-10} M, también debe producir solamente H^+ 10^{-10} M, porque produce un H^+ por cada OH^-. En una disolución de HBr 10^{-4} M, la disociación del agua produce sólo 10^{-10} M de OH^- y 10^{-10} M de H^+.

Cuestión ¿Qué concentración de H^+ y OH^- produce la disociación de NaOH 10^{-2} M en agua?

10.2 Ácidos y bases débiles

Revisemos el significado de la **constante de disociación ácida**, K_a, para el ácido HA:

Equilibrio de un ácido débil:



$$HA \overset{K_a}{\rightleftharpoons} H^+ + A^- \qquad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \qquad \textbf{(10.3)}$$

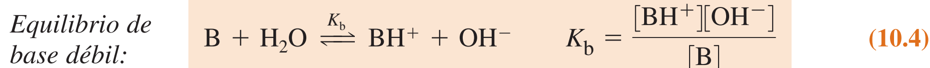
Sin duda alguna, es sabido que K_a, estrictamente, debe expresarse en términos de actividad, no de concentración:

$$K_a = \mathcal{A}_{H^+}\mathcal{A}_{A^-}/\mathcal{A}_{HA}$$

Un **ácido débil** es aquel que no está completamente disociado, es decir, la reacción 10.3 no llega a realizarse por completo. Para una base B, la **constante de «disociación» básica**, o **constante de hidrólisis básica**, K_b se define por la reacción

Hidrólisis significa reacción con el agua.

Equilibrio de base débil:



$$B + H_2O \overset{K_b}{\rightleftharpoons} BH^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \qquad \textbf{(10.4)}$$

Una **base débil** es aquella cuya reacción 10.4 no llega a producirse por completo.

El **p*K*** es el logaritmo negativo de una constante de equilibrio:

$$pK_w = -\log K_w = -\log[H^+][OH^-]$$

$$pK_a = -\log K_a = -\log\frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$$

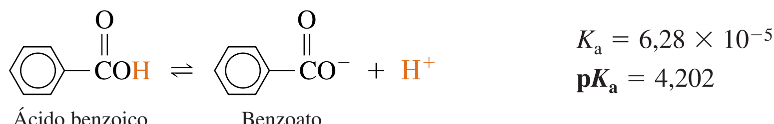
$$pK_b = -\log K_b = -\log\frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

A medida que K_a aumenta, pK_a disminuye. Cuanto menor es pK_a más fuerte es el ácido.

A medida que aumenta K, disminuye pK, y viceversa. Comparando los ácidos fórmico y benzoico vemos que el primero es más fuerte que el segundo, porque el ácido fórmico tiene una constante de disociación mayor y un pK_a menor que el ácido benzoico



$K_a = 1{,}80 \times 10^{-4}$
pK_a $= 3{,}745$



$K_a = 6{,}28 \times 10^{-5}$
pK_a $= 4{,}202$

HA y A^- son un *par de ácido-base conjugado.* B y BH^+ son también conjugados.

Se dice que el ácido HA y su correspondiente base A^- son un **par ácido-base conjugado**, porque se relacionan entre sí por la ganancia o pérdida de un protón. Análogamente, B y BH^+ son un par conjugado. Una importante relación entre K_a y K_b de un par conjugado es

Relación entre K_a y K_b para un par de ácido conjugado

$$K_a \cdot K_b = K_w \qquad \textbf{(10.5)}$$

Débil es conjugado de débil

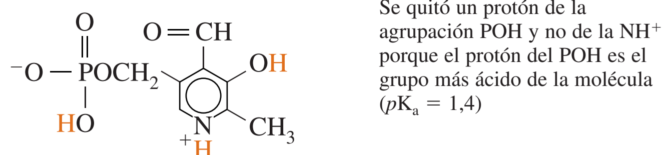
La base conjugada de un ácido débil es una base débil. El ácido conjugado de una base débil es un ácido débil. *Débil es conjugado de débil.*

La base conjugada de un ácido débil es una base débil. El ácido conjugado de una base débil es un ácido débil. Consideremos un ácido débil, HA, de K_a 10^{-4}. La base conjugada, A^- tiene $K_b = K_w/K_a = 10^{-10}$. Es decir, si HA es un ácido débil, A^- es una base débil. Si K_a fuera 10^{-5}, K_b sería 10^{-9}. A medida que HA se hace más débil, A^- se hace una base más fuerte (pero nunca una base fuerte). Al revés, cuanto más fuerte es el ácido HA, menos fuerte es la base A^-. Sin embargo, si ambos A^- o HA son débiles, igualmente lo son sus conjugados. Si HA es fuerte (como HCl), su base conjugada (Cl^-) es *tan* débil que no es en absoluto una base en agua.

Uso del apéndice G

En el apéndice G hay una lista de constantes de disociación ácida. Cada compuesto aparece en su *forma totalmente protonada.* La metilamina, por ejemplo, aparece como $CH_3NH_3^+$, que en realidad es el ion metilamonio. El valor, pues, de K_a ($2{,}3 \times 10^{-11}$) dado a la metilamina, realmente es el K_a del metilamonio. El valor de K_b de la metilamina se calcula mediante la ecuación $K_b = K_w/K_a = 1{,}0 \times 10^{-14}/2{,}3 \times 10^{-11} = 4{,}3 \times 10^{-4}$.

En el caso de ácidos y bases polipróticos se dan varios valores de K_a. El fosfato de piridoxal se supone en su forma totalmente protonada, y se disocia como sigue:[4]

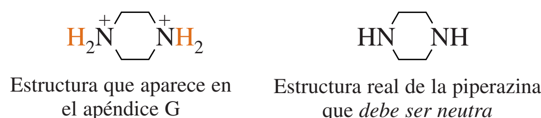


pK_a	K_a
1,4 (POH)	0,04
3,44 (OH)	$3,6 \times 10^{-4}$
6,01 (POH)	$9,8 \times 10^{-7}$
8,45 (NH)	$3,5 \times 10^{-9}$

El fosfato de piridoxilo es un derivado de la vitamina B_6.

El pK_1 (1,4) corresponde a la disociación de uno de los protones del fosfato, y pK_2 (3,44) para el protón del hidroxilo. El siguiente protón en fuerza ácida es otro protón del fosfato, al que corresponde pK_3 6,01, y el grupo NH^+ es el protón menos ácido (pK_4 = 8,45).

Las especies que aparecen en el apéndice G están completamente protonadas. Si una estructura del apéndice G tiene una carga distinta de 0, no debe ser la estructura que corresponde al nombre que tiene en el apéndice. *Todos los nombres designan a las moléculas neutras.* La molécula neutra fosfato de piridoxal no es la especie escrita arriba, que tiene carga +1. La molécula de fosfato de piridoxal es



Se quitó un protón de la agrupación POH y no de la NH^+ porque el protón del POH es el grupo más ácido de la molécula (pK_a = 1,4)

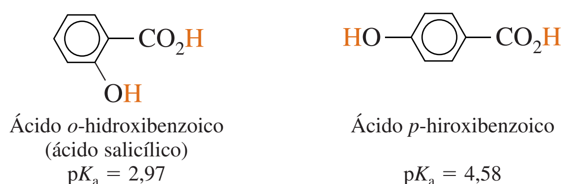
Otro ejemplo es la molécula de piperazina:

$H_2\overset{+}{N}$ ⟨ ⟩ $\overset{+}{N}H_2$ — Estructura que aparece en el apéndice G

HN ⟨ ⟩ NH — Estructura real de la piperazina que *debe ser neutra*

10.3 Equilibrios de ácidos débiles

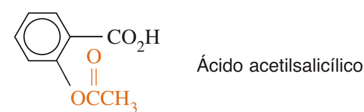
Comparemos la ionización de los ácidos *orto* y *para* hidroxibenzoicos.



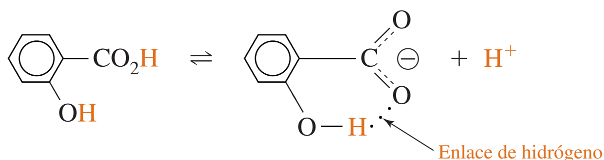
Ácido *o*-hidroxibenzoico (ácido salicílico) pK_a = 2,97

Ácido *p*-hiroxibenzoico pK_a = 4,58

El acetilderivado ($CH_3C(=O)-$) del ácido *o*-hidroxibenzoico es el ingrediente activo de la aspirina.



¿Por qué el isómero *orto* es 30 veces más ácido que el isómero *para?* Cualquier causa que aumente la estabilidad del producto de una reacción la desplaza hacia la formación del mismo. En el isómero *orto*, el producto de la reacción de disociación ácida puede formar un enlace fuerte de puente de hidrógeno interno.



El isómero *para* no puede formar ese enlace, porque —OH y —CO_2^- están demasiado separados entre sí. Se cree que la estabilización del producto, mediante el puente de H interno, convierte al ácido *o*-hidroxibenzoico en un ácido más fuerte que el *p*-hidroxibenzoico. Como el isómero *orto* es más fuerte, su disolución tendrá un pH menor que una disolución equimolar del isómero *para*.

La *concentración formal* es el número total de moles de un compuesto disueltos en 1 litro. La concentración formal de un ácido débil es la cantidad total de HA que se disuelve, independientemente del hecho de que algo se transforme en A^-.

Un problema típico de ácido débil

Se trata de hallar el pH de una disolución de un ácido débil HA, dada la concentración formal de HA y el valor de K_a. Llamemos a la concentración formal F, y usemos el tratamiento sistemático del equilibrio

Balance de cargas: $$[H^+] = [A^-] + [OH^-] \quad \textbf{(10.6)}$$

Balance de masas: $$F = [A^-] + [HA] \quad \textbf{(10.7)}$$

Equilibrios: $$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \textbf{(10.8)}$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = [H^+][OH^-]$$

Hay 4 ecuaciones y 4 incógnitas, de modo que el problema se resuelve haciendo simplemente operaciones algebraicas.

Pero no es tan fácil resolver estas ecuaciones simultáneas. Si se combinan, se ve que aparece una ecuación cúbica. No es necesario resolver una ecuación cúbica. Podemos hacer una excelente aproximación simplificando (aunque no hay dificultad alguna en resolver ecuaciones cúbicas).

Para cualquier ácido débil, la concentración de H^+ debida a la disociación ácida será mucho mayor que la concentración debida a la disociación del agua. Cuando se disocia HA, produce A^-. Cuando se disocia el agua, produce OH^-. Si la disociación ácida es mucho mayor que la disociación del agua, podemos decir $[A^-] >> [OH^-]$, y la ecuación 10.6 se reduce a

$$[H^+] \approx [A^-] \quad \textbf{(10.9)}$$

A partir de las ecuaciones 10.7, 10.8 y 10.9 se puede resolver el problema. Sea $[H^+] = x$. La ecuación 10.9 dice que $[A^-] = x$. Y la ecuación 10.7 dice que $[HA] = F - [A^-] = F - x$. Introduciendo estas expresiones en la ecuación 10.8 se obtiene

$x = [H^+]$ en problemas de ácido débil.

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(x)(x)}{F - x}$$

Haciendo $F = 0{,}050\,0$ M y $K_a = 1{,}07 \times 10^{-3}$ para el ácido *o*-hidroxibenzoico, la ecuación se resuelve fácilmente, porque queda sólo una ecuación cuadrática.

$$\frac{x^2}{0{,}050\,0 - x} = 1{,}07 \times 10^{-3}$$

$$x^2 + (1{,}07 \times 10^{-3})x - 5{,}35 \times 10^{-5} = 0$$

$$x = 6{,}80 \times 10^{-3} \text{ (raíz negativa rechazada)}$$

$$[H^+] = [A^-] = x = 6{,}80 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[HA] = F - x = 0{,}043\,2 \text{ M}$$

$$pH = -\log x = 2{,}17$$

Por uniformidad, normalmente expresamos el pH hasta la segunda cifra decimal, independientemente de que esté justificado por reglas de cifras significativas.

¿Estuvo justificada la aproximación $[H^+] \approx [A^-]$? El pH calculado es 2,17, lo que significa que $[OH^-] = K_w/[H^+] = 1{,}47 \times 10^{-12}$ M.

$$[A^-] \text{ (procedente de la disociación de HA)} = 6{,}80 \times 10^{-3} \text{ M}$$
$$\Rightarrow [H^+] \text{ de la disociación de HA} = 6{,}80 \times 10^{-3} \text{ M}$$

En una disolución de un ácido débil, H^+ proviene casi enteramente del ácido débil, no de la disociación del agua.

$$[OH^-] \text{ (procedente de la disociación de } H_2O) = 1{,}47 \times 10^{-12} \text{ M}$$
$$\Rightarrow [H^+] \text{ de la disociación de } H_2O = 1{,}47 \times 10^{-12} \text{ M}$$

El supuesto de que H^+ procede principalmente del HA es, pues, excelente.

Fracción de disociación

La **fracción de disociación**, α, se define como la fracción del ácido que se encuentra en forma de A^-:

Fracción de disociación de un ácido:

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[A^-] + [HA]} = \frac{x}{x + (F - x)} = \frac{x}{F} \tag{10.10}$$

Para el ácido *o*-hidroxibenzoico 0,050 0 M, por definición se cumple

$$\alpha = \frac{6{,}80 \times 10^{-3}\ \text{M}}{0{,}050\,0\ \text{M}} = 0{,}136$$

Es decir, el ácido está disociado en un 13,6% para una concentración formal de 0,050 0 M.

La variación de α con la concentración formal se muestra en la figura 10.2. Todos los **electrolitos débiles** (compuestos disociados sólo parcialmente) se disocian más cuando están diluidos. Vemos en la figura 10.2 que el ácido *o*-hidroxibenzoico está más disociado que el *p*-hidroxibenzoico a la misma concentración formal. Esto es razonable, porque el isómero *orto* es un ácido más fuerte que el isómero *para*. La demostración 10.1 y el recuadro 10.1 ilustran las propiedades de los ácidos débiles.

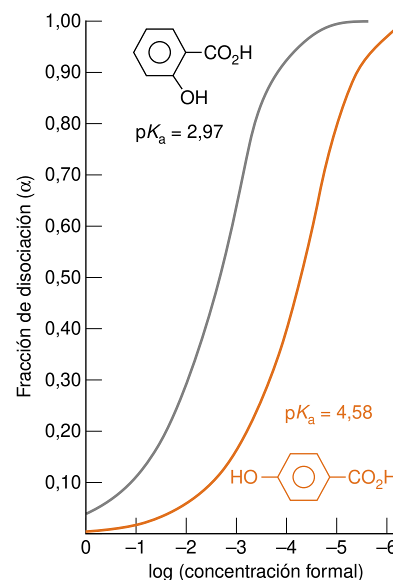


Figura 10.2 La fracción de disociación de un electrolito débil aumenta a medida que se diluye el electrolito. El ácido más fuerte está más disociado que el ácido más débil a cualquier concentración.

Esencia de un problema de ácido débil

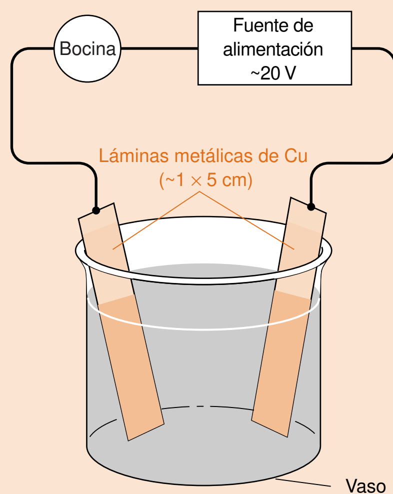
Cuando nos enfrentamos con el problema de hallar el pH de un ácido débil, se debe tener presente enseguida que $[H^+] = [A^-] = x$, y proceder a plantear y resolver la ecuación

Ecuación de ácidos débiles:

$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{x^2}{F - x} = K_a \tag{10.11}$$

donde F es la concentración formal de HA. Esta aproximación $[H^+] = [A^-]$ sería objetable solamente si el ácido estuviese muy diluido o fuese muy débil, si bien ninguno de los dos casos constituye un problema práctico.

Demostración 10.1 Conductividad de electrolitos débiles[5]



Aparato para demostrar la conductividad de las disoluciones de electrolito.

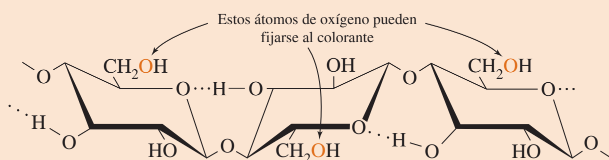
La conductividad relativa de ácidos fuertes y débiles está directamente relacionada con sus diferentes grados de disociación en disolución acuosa. Para demostrar la conductividad, usamos un zumbador piezoeléctrico de alerta Radio Shack, pero podría emplearse igualmente en su lugar cualquier clase de zumbador, o una bombilla. El voltaje requerido dependerá del zumbador o de la luz elegida.

Cuando se pone en el vaso una disolución conductora, el zumbador suena. Primero, se hace ver que el agua destilada o la disolución de azúcar no son conductoras. Las disoluciones de electrolitos fuertes, como NaCl o HCl son conductoras. Comparar electrolitos fuertes y débiles, viendo que HCl 1 mM da un sonido fuerte, mientras que el ácido acético 1 mM da poco o ningún sonido. Con ácido acético 10 mM, la fuerza del sonido varía notablemente a medida que los electrodos se alejan entre sí en el vaso.

Cuando se absorbe CO_2 en agua pura, aumenta la conductividad debido a la disociación del H_2CO_3 (ácido carbónico) formado. El CO_2 atmosférico se puede medir rápidamente y con exactitud con un instrumento que mida conductividades.[6]

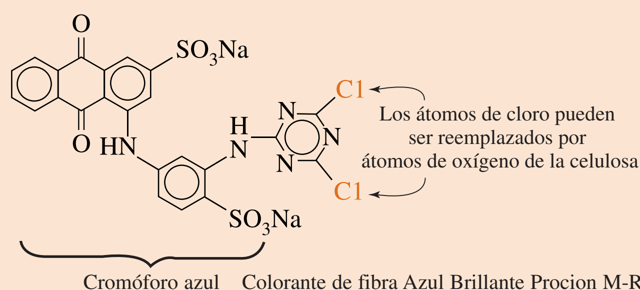
Recuadro 10.2 Teñido de fibras y fracción de disociación[7]

Las fibras de algodón están compuestas en gran parte de celulosa, un polímero que tiene un número indefinido de unidades de glucosa:

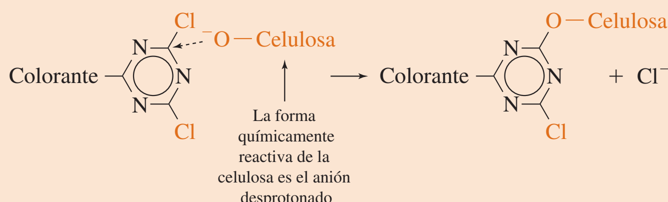


Estructura de la celulosa. Los enlaces de puentes de H entre unidades de glucosa ayudan a hacer rígida la estructura.

Los colorantes son moléculas coloreadas que pueden formar enlaces covalentes con las fibras. Por ejemplo, el Azul Brillante Procion M-R es un colorante con un *cromóforo* (la parte coloreada) azul unido a un anillo reactivo de diclorotriazina:

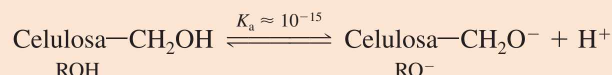


Los átomos de los grupos —CH_2OH de la celulosa pueden reemplazar a los átomos de cloro del colorante, y formar enlaces covalentes que fijan permanentemente el colorante a la fibra.



Después de teñir en agua fría, se elimina el exceso de colorante mediante un lavado en caliente. Durante el lavado en caliente, el segundo grupo Cl del colorante es desplazado por otra celulosa o por agua (dando colorante—OH).

La forma químicamente reactiva de la celulosa es la base conjugada:



$$\underset{\text{ROH}}{\text{Celulosa—CH}_2\text{OH}} \xrightleftharpoons{K_a \approx 10^{-15}} \underset{\text{RO}^-}{\text{Celulosa—CH}_2\text{O}^-} + \text{H}^+$$

Para favorecer la disociación del protón del grupo —CH_2OH de la celulosa, el teñido se lleva a cabo en una disolución de carbonato sódico a un pH alrededor de 10,6. La fracción de la especie reactiva de celulosa viene dada por la fracción de disociación del ácido débil a ese pH:

$$\text{Fracción de disociación} = \frac{[\text{RO}^-]}{[\text{ROH}] + [\text{RO}^-]} \approx \frac{[\text{RO}^-]}{[\text{ROH}]}$$

Dado que la fracción de disociación de un ácido muy débil es muy pequeña, [ROH] >> [RO⁻], y por consiguiente el denominador es aproximadamente igual a ROH. El cociente [RO⁻]/[ROH] se puede calcular a partir de K_a y del pH:

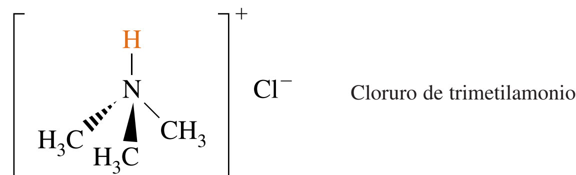
$$K_a = \frac{[\text{RO}^-][\text{H}^+]}{[\text{ROH}]} \Rightarrow \frac{[\text{RO}^-]}{[\text{ROH}]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} \approx \frac{10^{-15}}{10^{-10,6}}$$

$$= 10^{-4,4} \approx \text{fracción de disociación}$$

Aproximadamente sólo uno de cada 10^4 grupos —CH_2OH de la celulosa se encuentra en forma reactiva a pH 10,6.

Ejemplo Problema de un ácido débil

Hallar el pH de una disolución de cloruro de trimetilamonio 0,100 M.



SOLUCIÓN Ante todo se debe tener presente que las sales de ese tipo están *completamente disociadas* para dar $(CH_3)_3NH^+$ y Cl^-. Además, se sabe que el ion trimetilamonio es un ácido débil, cuya base conjugada es la trimetilamina, $(CH_3)_3N$, que es una base también débil. Cl^- no tiene propiedades básicas ni ácidas, y puede ser ignorado. En el apéndice G, se puede ver que el ion trimetilamonio tiene un valor de pK_a 9,800, es decir

$$K_a = 10^{-pK_a} = 1,58 \times 10^{-10}$$

El ion Cl^- no tiene propiedades ácidas ni básicas, porque es la base conjugada del ácido fuerte HCl. Si el Cl^- tuviese una basicidad apreciable, el ácido HCl no estaría completamente disociado.

A partir de aquí todo es cuesta abajo:

$$\underset{F-x}{(CH_3)_3NH^+} \overset{K_a}{\rightleftharpoons} \underset{x}{(CH_3)_3N} + \underset{x}{H^+}$$

$$\frac{x^2}{0{,}100 - x} = 1{,}58 \times 10^{-10} \qquad \textbf{(10.12)}$$

$$x = 3{,}97 \times 10^{-6}\ \text{M} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 5{,}40$$

Un recurso fácil: La ecuación 10.11 siempre se puede resolver con la fórmula cuadrática. Sin embargo, un método más fácil que vale la pena ensayar al principio es despreciar x en el denominador. Si el valor calculado de x resulta ser mucho menor que F la aproximación es buena, y no se necesita usar la fórmula cuadrática. En la ecuación 10.12, la aproximación es la siguiente

Un modo incluso mejor de hacerlo.

$$\frac{x^2}{0{,}100 - x} \approx \frac{x^2}{0{,}100} = 1{,}58 \times 10^{-10}$$

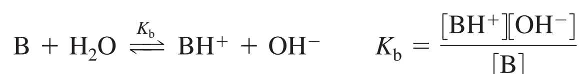
$$\Rightarrow \quad x = \sqrt{(0{,}100)(1{,}58 \times 10^{-10})} = 3{,}97 \times 10^{-6}\ \text{M}$$

La solución aproximada ($x \approx 3{,}97 \times 10^{-6}$) es mucho menor que el término 0,100 en el denominador de la ecuación 10.12. Por consiguiente, la solución aproximada es buena. Una regla razonable de sentido común es aceptar la aproximación si x resulta ser menor que el 1% de F.

El valor aproximado de x en este caso es igual al valor exacto de x con tres cifras significativas.

10.4 Equilibrios de base débil

El tratamiento de bases débiles es casi igual que el de ácidos débiles.



$$B + H_2O \overset{K_b}{\rightleftharpoons} BH^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

A medida que K_b aumenta, pK_b disminuye y la base se hace más fuerte.

Se supone que casi todos los OH^- provienen de la reacción de $B + H_2O$ y apenas de la disociación del H_2O. Si se hace $[OH^-] = x$, también $[BH^+] = x$, porque se producen BH^+ y OH^- en igual cantidad. Llamando a la concentración formal de la base F ($= [B] + [BH^+]$), escribimos

$$[B] = F - [BH^+] = F - x$$

Introduciendo estos valores en la expresión de la constante de equilibrio K_b se obtiene

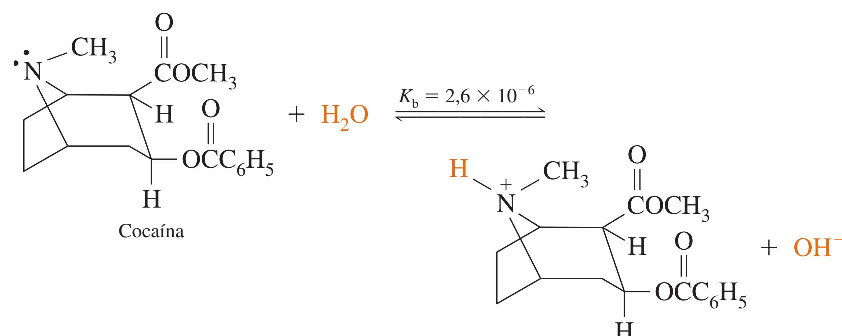
Ecuación de la base débil:
$$\frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{x^2}{F - x} = K_b \qquad \textbf{(10.13)}$$

Un problema de base débil tiene la misma complejidad algebraica que un problema de ácido débil; sólo hay que tener en cuenta que K en este caso es K_b, y que x es igual a $[OH^-]$.

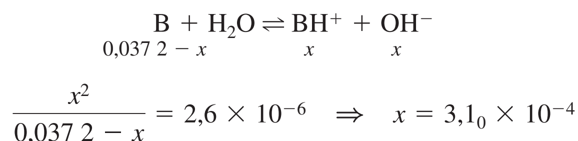
que se parece mucho a la ecuación de un ácido débil, excepto que ahora $x = [OH^-]$.

Un problema típico de base débil

Resolvamos un problema usando una base débil como la cocaína.



Si la concentración formal es 0,037 2 M, el problema se plantea como sigue



$$\frac{x^2}{0{,}037\,2 - x} = 2{,}6 \times 10^{-6} \quad \Rightarrow \quad x = 3{,}1_0 \times 10^{-4}$$

Cuestión Viendo el resultado final, ¿estuvo justificado despreciar el agua como fuente de OH^-? ¿Qué concentración de OH^- produce la disociación de H_2O en esta disolución?

Ya que $x = [OH^-]$, podemos escribir

$$[H^+] = K_w/[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}/3{,}1_0 \times 10^{-4} = 3{,}2_2 \times 10^{-11}$$
$$pH = -\log[H^+] = 10{,}49$$

Éste es un pH razonable para una base débil.

¿Qué fracción de cocaína ha reaccionado con el agua? Se puede definir α de una base, llamada *fracción de asociación*:

Para una base, α es la fracción que ha reaccionado con el agua.

Fracción de asociación de una base: $$\alpha = \frac{[BH^+]}{[BH^+] + [B]} = \frac{x}{F} = 0{,}008\,3 \quad \textbf{(10.14)}$$

Sólo ha reaccionado un 0,83% de la base.

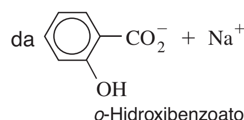
Revisión de ácidos y bases conjugados

HA y A^- son un par ácido-base conjugado. También lo son BH^+ y B.

Anteriormente se advirtió que **la base conjugada de un ácido débil es una base débil**, y **el ácido conjugado de una base débil es un ácido débil**. También se dedujo una relación extremadamente importante entre las constantes de equilibrio de un par ácido-base conjugado: $K_a \cdot K_b = K_w$.

En solución acuosa, (o-hidroxibenzoato sódico: CO_2Na, OH)

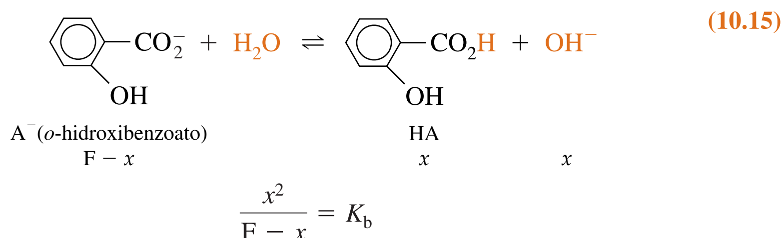
da



o-Hidroxibenzoato

En el apartado 10.3 se habló de los ácidos *o*- y *p*-hidroxibenzoico, designados como HA. Consideremos ahora sus bases conjugadas. La sal *o*-hidroxibenzoato sódico se disuelve dando Na^+ (que no tiene propiedades ácido-base) y *o*-hidroxibenzoato (que es una base débil).

La reacción ácido-base que se debe considerar es la reacción del *o*-hidroxibenzoato con agua



(10.15)

$$\frac{x^2}{F - x} = K_b$$

A partir del valor de K_a de cada isómero se puede calcular la K_b de la base conjugada.

Isómero de ácido hidroxibenzoico	K_a	K_b
Orto	$1{,}07 \times 10^{-3}$	$9{,}35 \times 10^{-12}$
Para	$2{,}63 \times 10^{-5}$	$3{,}80 \times 10^{-10}$

Usando los dos valores de K_b, y haciendo F = 0,050 0 M, resulta

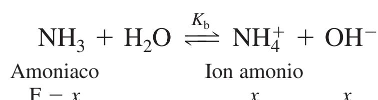
$$\text{pH de } 0{,}050\,0 \text{ M } o\text{-hidroxibenzoato} = 7{,}83$$
$$\text{pH de } 0{,}050\,0 \text{ M } p\text{-hidroxibenzoato} = 8{,}64$$

Estos valores de pH son razonables para disoluciones de bases débiles. Además, como es de esperar, la base conjugada del ácido más fuerte es una base más débil.

Ejemplo Un problema de base débil

Hallar el pH de una disolución de amoníaco 0,10 M.

SOLUCIÓN Cuando en amoniaco se disuelve en agua, la reacción que tiene lugar es



En el apéndice G el ion amonio, NH_4^+ aparece junto al amoniaco. El pK_a del ion amonio es 9,244, por tanto, K_b del NH_3 es

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14,00}}{10^{-9,244}} = 1,75 \times 10^{-5}$$

Para hallar el pH de la disolución de NH_3 0,10 M, se plantea y resuelve la siguiente ecuación:

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{x^2}{0,10 - x} = K_b = 1,75 \times 10^{-5}$$

$$x = [OH^-] = 1,3_1 \times 10^{-3}\ M$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = 7,6_1 \times 10^{-12}\ M$$

$$pH = -\log[H^+] = 11,12$$

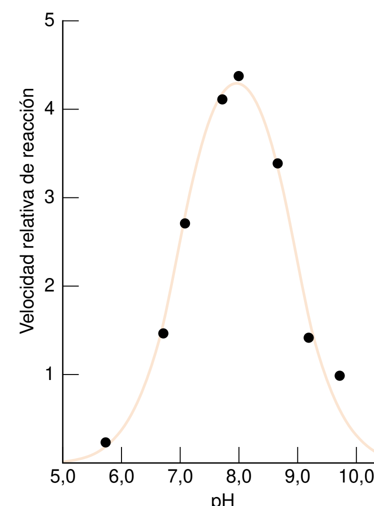
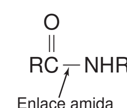


Figura 10.3 Influencia del pH en la velocidad de ruptura de un enlace amida por el enzima quimotripsina. La velocidad en las proximidades de pH 8 es dos veces mayor que la velocidad en las proximidades pH 7 ó pH 9. La quimotripsina ayuda a digerir las proteínas en el intestino humano. [M. L. Bender, G. E. Clement, F. J. Kézdy y H. A. Heck, «The Correlation of the pH (pD) Dependence and the Stepwise Mechanism of α-Chymotrypsin-Catalyzed Reactions», *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 3680.]



10.5 Tampones

Una disolución tamponada se opone a cambios de pH cuando se le añaden ácidos o bases, o cuando se diluye. El **tampón** es una mezcla de un ácido y su base conjugada. Debe haber cantidades comparables de ácido y base conjugados (digamos, dentro de un factor de 10) para que haya un efecto tampón significativo.

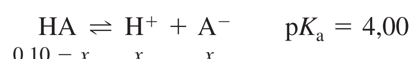
La importancia de los tampones en todas las áreas de la ciencia es inmensa. Los bioquímicos están particularmente interesados en los tampones, porque el funcionamiento adecuado de cualquier sistema biológico depende del pH. Por ejemplo, la figura 10.3 muestra cómo la velocidad de una reacción determinada, catalizada por un enzima, varía con el pH. Para que un organismo sobreviva, debe controlar el pH de todos los compartimientos subcelulares, de manera que todas las reacciones catalizadas por enzimas procedan a una velocidad adecuada.

Mezcla de un ácido débil y su base conjugada

Si se mezclan A moles de un ácido débil con B moles de su base conjugada, los moles de ácido continúan siendo aproximadamente igual a A y los moles de base aproximadamente igual a B. Apenas se produce reacción al mezclarlos, de modo que no hay cambio de concentraciones.

Cuando se mezcla un ácido débil con su base conjugada, las concentraciones en equilibrio son las concentraciones formales. (Se puede decir que se obtiene lo mismo que se ha mezclado.)

Para comprender por qué es así, basta mirar las K_a y K_b de las reacciones en términos del principio de Le Châtelier. Consideremos un ácido de pK_a = 4,00 y su base conjugada de pK_b = 10,00. Calculemos la fracción de ácido que se disocia en una disolución de HA 0,10 M

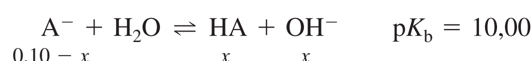


$$\frac{x^2}{F - x} = K_a \quad \Rightarrow \quad x = 3,1 \times 10^{-3}$$

$$\text{Fracción de disociación} = \alpha = \frac{x}{F} = 0,031$$

El ácido está sólo disociado en un 3,1% en estas condiciones.

En una disolución que contiene 0,10 M de A^- disueltos en 1,00 L, el grado en que transcurre la reacción de A^- con agua es incluso más pequeño:



$$\frac{x^2}{F - x} = K_b \quad \Rightarrow \quad x = 3,2 \times 10^{-6}$$

$$\text{Fracción de disociación} = \alpha = \frac{x}{F} = 3,2 \times 10^{-5}$$

La aproximación de que las concentraciones de HA y A^- no varían deja de ser cierta en disoluciones diluidas y a valores extremos de pH. Se comprobará la validez de esta aproximación al final del capítulo.

HA *se disocia muy poco, y al añadir* A^- *a la disolución,* HA *se disocia aún menos. Análogamente,* A^- *no reacciona mucho con agua, y al añadir* HA*, aún reacciona menos.* Si se disuelven en agua 0,050 moles de A^- y 0,036 moles de HA, en el equilibrio seguirá habiendo aproximadamente 0,050 moles de A^- y 0,036 moles de HA.

Ecuación de Henderson-Hasselbach

La ecuación fundamental de los tampones es la **ecuación de Henderson-Hasselbach**, que simplemente es una forma transformada de la expresión de la constante de equilibrio K_a.

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

log xy = log x + log y

$$\log K_a = \log\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \log[H^+] + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$\underbrace{-\log[H^+]}_{pH} = \underbrace{-\log K_a}_{pK_a} + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

Ecuación de Henderson-Hasselbalch:

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]} \quad (10.16)$$

L. J. Henderson era un médico que escribió la fórmula $[H^+] = K_a$ [ácido]/[sal] en un artículo de fisiología en 1908, un año antes que se introdujeran el término «tampón» y el concepto de pH, ideado por el bioquímico Sorensen. En 1916 K. A. Hasselbalch escribió en una revista de Bioquímica lo que hoy día llamamos ecuación de Henderson-Hasselbalch.[8]

La ecuación de Henderson-Hasselbalch da el pH de una disolución, siempre que se conozca la relación de concentraciones del ácido y base conjugados y el pK_a del ácido. Si se prepara una disolución a partir de una base débil B y su ácido conjugado BH^+, es válida una ecuación análoga

$$pH = pK_a + \log\frac{[B]}{[BH^+]} \quad (10.17)$$

Se aplica pK_a de *este* ácido

Las ecuaciones 10.16 y 10.17 son sólo razonables cuando la base (A^- o B) está en el numerador. Cuando la concentración de la base aumenta, el término logarítmico aumenta, y el pH aumenta.

donde pK_a es la constante de disociación ácida del ácido débil BH^+. Dos rasgos importantes de las ecuaciones 10.16 y 10.17 son que la base (A^- o B) aparece en el numerador de ambas ecuaciones, y que la constante es la K_a del ácido que está en el denominador.

Cuestión a resolver Demostrar que cuando se tienen presentes las actividades, la forma correcta de la ecuación de Henderson-Hasselbach es

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]\gamma_{A^-}}{[HA]\gamma_{HA}} \quad (10.18)$$

Propiedades de la ecuación de Henderson-Hasselbalch

De la ecuación 10.16 se desprende que si $[A^-] = [HA]$, $pH = pK_a$.

Cuando $[A^-] = [HA]$, $pH = pK_a$.

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]} = pK_a + \log 1 = pK_a$$

Independientemente de lo compleja que sea una disolución, siempre que $pH = pK_a$, $[A^-] = [HA]$. Esta relación es cierta porque *todos los equilibrios que coexisten en cualquier disolución en equilibrio se deben satisfacer simultáneamente.* Si hay diez sistemas ácido-base distintos en la disolución, las diez expresiones correspondientes a la ecuación 10.16 deben dar todas el mismo pH, porque **sólo puede haber una concentración de H^+ en una disolución**.

Otro rasgo de la ecuación de Henderson-Hasselbach es que por cada unidad de cambio en el exponente de 10 en la relación $[A^-]/[HA]$, el pH cambia una unidad (tabla 10.1). A medida que la base (A^-) aumenta, el pH también lo hace. Y a medida que el ácido (HA) aumenta, el pH disminuye. Para cualquier par ácido-base conjugado se puede decir, por ejemplo, que si $pH = pK_a - 1$, debe haber 10 veces más de HA que de A^-. Por consiguiente, habrá 10/11 en la forma de HA y 1/11 en la forma de A^-.

Tabla 10.1 Influencia de la relación $[A^-]/[HA]$ en el pH

$[A^-]/[HA]$	pH
100:1	$pK_a + 2$
10:1	$pK_a + 1$
1:1	pK_a
1:10	$pK_a - 1$
1:100	$pK_a - 2$

Ejemplo Uso de la ecuación de Henderson-Hasselbalch

Se disuelve hipoclorito sódico (NaClO, que es el ingrediente activo de casi todos los blanqueadores) en una disolución tamponada a pH 6,20. Hallar la relación $[ClO^-]/[HClO]$ en esta disolución.

SOLUCIÓN En el apéndice G se puede ver que el pK_a del ácido hipocloroso es 7,53. El pH es conocido, por tanto la relación $[ClO^-]/[HClO]$ se puede calcular a partir de la ecuación de Henderson-Hasselbalch.

$$HOCl \rightleftharpoons H^+ + OCl^-$$

$$pH = pK_a + \log\frac{[OCl^-]}{[HOCl]}$$

$$6{,}20 = 7{,}53 + \log\frac{[OCl^-]}{[HOCl]}$$

$$-1{,}33 = \log\frac{[OCl^-]}{[HOCl]}$$

$$10^{-1{,}33} = 10^{-\log([OCl^-]/[HOCl])} = \frac{[OCl^-]}{[HOCl]}$$

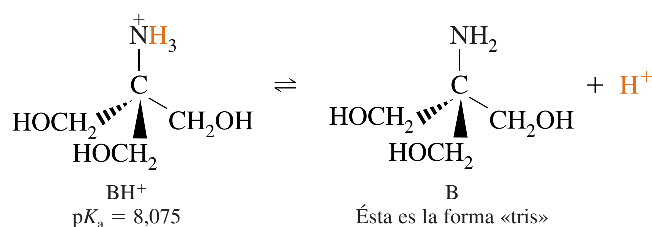
$$0{,}047 = \frac{[OCl^-]}{[HOCl]}$$

$10^{\log z} = z$

Para hallar la relación $[ClO^-]/[HClO]$ se requiere sólo conocer el pH y el pK. No necesitamos saber cuánto NaClO se puso, ni el volumen utilizado.

Un tampón en acción

Como ilustración, se elige un tampón llamado tris, que es el nombre abreviado de tris(hidroximetil)aminometano.



En el apéndice G figura como pK_a del ácido conjugado del tris, 8,075. Un ejemplo de una sal que contiene el catión BH^+ es el hidrocloruro de tris, BH^+Cl^-. Cuando BH^+Cl^- se disuelve en agua, se disocia en sus iones.

Ejemplo Una disolución tampón

Hallar el pH de una disolución preparada disolviendo 12,43 g de tris (MF 121,136) y 4,67 de hidrocloruro de tris (MF 157,597) en 1 litro de agua.

SOLUCIÓN Las concentraciones de B y BH^+ iniciales en la disolución son

$$[B] = \frac{12{,}43 \text{ g/L}}{121{,}135 \text{ g/mol}} = 0{,}102\,6 \text{ M} \qquad [BH^+] = \frac{4{,}67 \text{ g/L}}{157{,}596 \text{ g/mol}} = 0{,}029\,6 \text{ M}$$

Suponiendo que lo que se mezcla continúa estando en su misma forma, basta introducir estas concentraciones en la ecuación de Henderson-Hasselbalch para hallar el pH:

$$pH = pK_a + \log\frac{[B]}{[BH^+]} = 8{,}075 + \log\frac{0{,}102\,6}{0{,}029\,6} = 8{,}61$$

El pH de un tampón es prácticamente independiente del volumen.

Hay que advertir que el *volumen de la disolución es irrelevante,* porque los volúmenes se anulan en el numerador y denominador del término logarítmico:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log\frac{\text{moles de B} \,/\, \cancel{\text{L de disolución}}}{\text{moles de BH}^+ \,/\, \cancel{\text{L de disolución}}}$$

$$= \mathrm{p}K_a + \log\frac{\text{moles de B}}{\text{moles de BH}^+}$$

Ejemplo Efecto producido por la adición de un ácido a un tampón

Si se añaden 12,0 mL de HCl 1,00 M a la disolución usada en el ejemplo anterior, ¿cuál será el nuevo pH?

SOLUCIÓN La clave de este problema está en percatarse que *cuando se añade un ácido fuerte a una base débil* B, *los dos reaccionan completamente para dar* BH^+ (recuadro 10.3). Se han añadido 12,0 mL de HCl 1,00 M, que contienen (0,012 0 L)(1,00 mol/L) = 0,012 0 moles de H^+. Todo este H^+ consumirá 0,012 0 moles de B y formará 0,012 0 moles de BH^+, como se puede mostrar en forma resumida en la pequeña tabla siguiente:

	B (Tris)	+	H^+ (Del HCl)	→	BH^+
Moles iniciales	0,102 6		0,012 0		0,029 6
Moles finales	0,090 6		—		0,041 6
	(0,102 6 − 0,012 0)				(0,029 6 + 0,012 0)

La información que hay en la tabla nos permite calcular el pH:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log\frac{\text{moles de B}}{\text{moles de BH}^+}$$

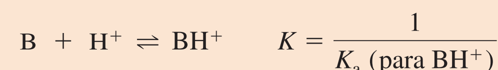
$$= 8{,}075 + \log\frac{0{,}090\,6}{0{,}041\,6} = 8{,}41$$

El volumen de la disolución es irrelevante.

Cuestión ¿Cambia el pH en la dirección correcta cuando se añade HCl?

Recuadro 10.3 Fuerte más débil reaccionan por completo

Un ácido fuerte reacciona prácticamente «por completo» con una base débil, porque la constante de equilibrio es grande.

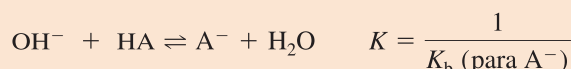


$$\underset{\text{Base débil}}{B} + \underset{\text{Ácido fuerte}}{H^+} \rightleftharpoons BH^+ \qquad K = \frac{1}{K_a\text{ (para BH}^+)}$$

Si B es tris, la constante de equilibrio para la reacción con HCl es

$$K = \frac{1}{K_a} = \frac{1}{10^{-8{,}075}} = 1{,}2 \times 10^8$$

Una base fuerte reacciona «por completo» con un ácido débil, porque la constante de equilibrio es de nuevo muy grande.

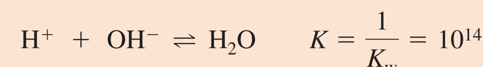


$$\underset{\text{Base fuerte}}{OH^-} + \underset{\text{Ácido débil}}{HA} \rightleftharpoons A^- + H_2O \qquad K = \frac{1}{K_b\text{ (para A}^-)}$$

Si HA es ácido acético, la constante de equilibrio para la reacción con NaOH es

$$K = \frac{1}{K_b} = \frac{K_a\text{ (para HA)}}{K_w} = 1{,}7 \times 10^9$$

La reacción de un ácido fuerte con una base fuerte es aún más completa que el de un ácido fuerte con una base débil:



$$\underset{\text{Ácido fuerte}}{H^+} + \underset{\text{Base fuerte}}{OH^-} \rightleftharpoons H_2O \qquad K = \frac{1}{K_w} = 10^{14}$$

Si se mezcla un ácido fuerte, una base fuerte, un ácido débil y una base débil, el ácido fuerte y la base fuerte se neutralizarán mutuamente, hasta que se consuma uno de ellos. El ácido fuerte o la base fuerte que quede sin reaccionar reaccionará después con la base o ácido débil.

El ejemplo precedente ilustra que *el pH de un tampón no cambia mucho cuando se le añade una cantidad limitada de ácido o base fuertes.* Añadiendo 12,00 mL de HCl 1,00 M, el pH cambia de 8,61 a 8,41. En cambio, añadiendo 12 mL de HCl 1,00 M a 1,00 L de disolución no tamponada, la disolución hubiera disminuido de pH a 1,93.

Un tampón resiste los cambios de pH . . .

Pero, *¿por qué* un tampón resiste los cambios de pH? Actúa así porque el ácido o base fuerte añadido es consumido por B o por BH^+, respectivamente. Si se añade HCl a tris, B se convierte en BH^+; si se añade NaOH, BH^+, se convierte en B. Siempre que no se agote B o BH^+, por añadir demasiado HCl o NaOH, el término logarítmico de la ecuación de Henderson-Hasselbalch no cambia mucho, y el pH tampoco. La demostración 10.2 ilustra qué ocurre cuando el tampón se agota. El tampón tiene su máxima capacidad para resistir a cambios de pH cuando pH = pK_a. Se volverá a este punto más adelante.

. . . porque consume el ácido o la base que se le añada.

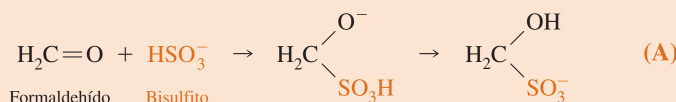
Demostración 10.2 Cómo actúan los tampones

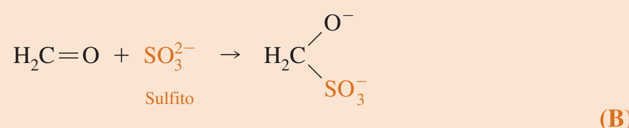
Un tampón se opone a los cambios de pH porque consume el ácido o la base que se le pueda añadir. A medida que el tampón se agota, se hace menos resistente a los cambios de pH.

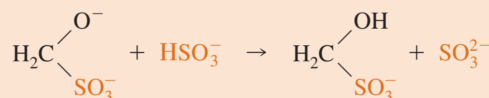
En esta demostración[9] se prepara una mezcla que contiene bisulfito y sulfito en relación molar HSO_3^- y SO_3^{2-} aproximadamente igual a 10:1. Puesto que el pK_a del HSO_3^- es 7,2, el pH será aproximadamente

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log\frac{[SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]} = 7{,}2 + \log\frac{1}{10} = 6{,}2$$

Cuando se añade formaldehído, la reacción neta es de consumo de HSO_3^-, pero no de SO_3^{2-}.







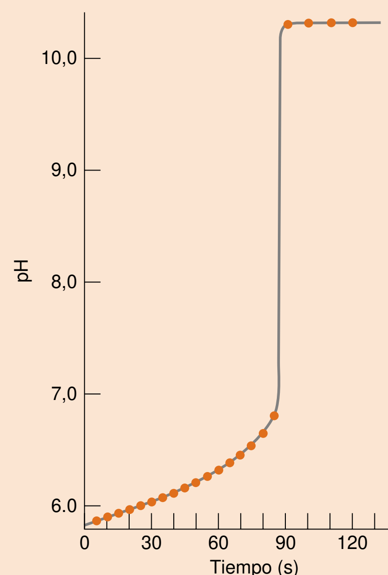
(En la secuencia A, se consume bisulfito directamente. En la secuencia B, la reacción neta es destrucción de HSO_3^-, sin cambio en la concentración de SO_3^{2-}.)

Podemos preparar una tabla que muestre cómo varía el pH a medida que el HSO_3^- reacciona.

Porcentaje de reacción completa	$[SO_3^{2-}]:[HSO_3^-]$	pH calculado
0	1:10	6,2
90	1:1	7,2
99	1:0,1	8,2
99,9	1:0,01	9,2
99,99	1:0,001	10,2

Como se puede ver, para un 90% de transformación del bisulfito el pH debe aumentar exactamente una unidad. Para el 9% restante de la reacción, el pH aumentará otra unidad. Al final de la reacción, el cambio de pH debe ser muy abrupto.

En la «reacción-reloj» del formaldehído, éste se añade a una disolución que contiene HSO_3^-, SO_3^{2-} y el indicador fenolftaleína, que es incoloro a pH < 8,0 y rojo por encima de este pH. La disolución permanece incolora durante más de un minuto. De repente, el pH da un salto y el líquido se vuelve rosa. Si se registra el pH con un electrodo de vidrio, se obtiene el resultado que se muestra en el gráfico adjunto.



Variación del pH en función del tiempo en la reacción-reloj del formaldehído

Procedimiento: Todas las disoluciones deben ser recientes. Preparar una disolución de formaldehído, diluyendo 9 mL de formaldehído del 37% p hasta 100 mL. Disolver 1,5 g de $NaHSO_3$[10] y 0,18 g de Na_2SO_3 en 400 mL de agua, y añadir aproximadamente 1 mL de disolución indicadora de fenolftaleína (tabla 12.4). Añadir 23 mL de disolución de formaldehído a la disolución tampón bien agitada para iniciar la «reacción-reloj». El tiempo de reacción se puede ajustar cambiando la temperatura, las concentraciones o el volumen.

Ejemplo Calcular cómo se prepara una disolución tampón

¿Cuántos mL de NaOH 0,500 M se deben añadir a 10,0 g de hidrocloruro de tris para obtener un pH 7,60 en un volumen final de 250 mL?

SOLUCIÓN El número de moles que hay en 10,0 g de hidrocloruro de tris es (10,0 g)/(157,597 g/mol) = 0,063 5. Podemos construir una tabla como ayuda para resolver el problema:

Reacción con OH^-:	BH^+	+	OH^-	→	B
Moles iniciales	0,063 5		x		—
Moles finales	$0{,}0635 - x$		—		x

La ecuación de Henderson-Hasselbalch nos permite hallar x, ya que conocemos pH y pK_a

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{\text{mol B}}{\text{mol BH}^+}$$

$$7{,}60 = 8{,}075 + \log \frac{x}{0{,}063\,5 - x}$$

$$-0{,}475 = \log \frac{x}{0{,}063\,5 - x}$$

$$10^{-0{,}475} = \frac{x}{0{,}063\,5 - x} \quad \Rightarrow \quad x = 0{,}015\,9 \text{ mol}$$

Estos moles de NaOH están contenidos en

$$\frac{0{,}015\,9 \text{ mol}}{0{,}500 \text{ mol/L}} = 0{,}031\,8 \text{ L} = 31{,}8 \text{ mL}$$

Preparación práctica de un tampón

Razones por las que un cálculo puede ser erróneo.

1. Se pueden haber ignorado los coeficientes de actividad.
2. La temperatura puede que no sea correcta.
3. Las aproximaciones de que [HA] = F_{HA} y $[A^-] = F_{A^-}$ podrían ser falsas.
4. El pK_a tabulado para tris en la tabla consultada probablemente no es lo que se mediría en el laboratorio propio.
5. A veces se puede cometer algún error de cálculo.

Si realmente se desease preparar un tampón tris de pH 7,60, *no* se haría calculando lo que hay que mezclar. Supongamos que se desea preparar 1,00 L de tampón de una concentración de tris 0,100 M a pH 7,60, y se dispone del sólido hidrocloruro de tris y de NaOH aproximadamente 0,1 M. He aquí cómo se debería proceder:

1. Pesar 0,100 moles de hidrocloruro de tris, y disolverlos en un vaso que contenga aproximadamente 800 mL de agua.
2. Colocar un electrodo de pH en la disolución y medir el pH.
3. Añadir disolución de NaOH hasta que el pH sea 7,60.
4. Pasar la disolución a un matraz aforado y lavar el vaso varias veces, añadiendo los lavados al matraz aforado cada vez.
5. Enrasar y homogeneizar.

Como se ve, no se ha añadido una cantidad calculada de NaOH, porque no daría exactamente el pH deseado. La razón de usar 800 mL de agua en el primer paso es porque ese volumen es razonablemente próximo al volumen final mientras dura el ajuste de pH. De lo contrario, el pH variaría algo cuando se diluyera la muestra a su volumen final y cambiaría la fuerza iónica.

Capacidad tampón[11]

La **capacidad de un tampón**, β, es una medida de la resistencia de la disolución a cambiar de pH, cuando se le añade un ácido o una base fuerte. La capacidad de un tampón se define como

Capacidad del tampón:
$$\beta = \frac{dC_b}{d\text{pH}} = -\frac{dC_a}{d\text{pH}} \qquad \textbf{(10.19)}$$

donde C_a y C_b son el número de moles de ácido fuerte y de base fuerte por litro necesarios para producir un cambio de una unidad de pH. Cuanto mayor es el valor de β, más resistente es el tampón a un cambio de pH.

La figura 10.4*a* representa C_b frente al pH de una disolución 0,100 F del ácido HA, de pK_a 5,00. La ordenada (C_b) es la concentración formal de base fuerte necesaria para mezclarse con HA 0,100 F y dar el pH indicado. Por ejemplo, una disolución que contiene OH^- 0,050 F y 0,100 F de HA tendría un pH de 5,00 (si no se tienen en cuenta actividades).

La curva de la figura 10.4b, que es la derivada de la curva superior, muestra la capacidad tampón del mismo sistema. El rasgo más notable de la capacidad tampón es que alcanza un máximo cuando pH = pK_a. Esto es, *un tampón es más eficaz para oponerse a cambios de pH cuando pH* = pK_a (es decir, cuando [HA] = [A^-]).

Al elegir un tampón para un trabajo experimental, se debe *buscar un sistema que tenga un* p*K lo más próximo posible al pH deseado. El intervalo útil de pH de un tampón normalmente se considera* $pK_a \pm 1$. Fuera de ese intervalo, no hay suficiente cantidad, ni de ácido débil ni de base débil, para reaccionar con la base y el ácido añadido. Desde luego, la capacidad tampón se puede aumentar aumentando la concentración del tampón.

La capacidad del tampón representada en la curva de la figura 10.4b continúa hacia arriba a pH altos (y a pH bajos, aunque no se muestra), simplemente porque hay una gran concentración de OH^- a pH alto (o de H^+ a pH bajo). La adición de una pequeña cantidad de ácido o base a una gran cantidad de OH^- (o H^+) no tendrá una gran influencia en el pH. Una disolución de pH alto está tamponada por el par ácido-base conjugado H_2O/OH^-. Una solución de pH bajo está tamponada por el par ácido-base conjugado H_3O^+/H_2O.

La tabla 10.2 es una lista de valores de pK_a de tampones habituales, muy usados en Bioquímica. La medida de pH con electrodos de vidrio y los tampones usados por el U.S. NIST para definir la escala de pH se describen en el capítulo 15.

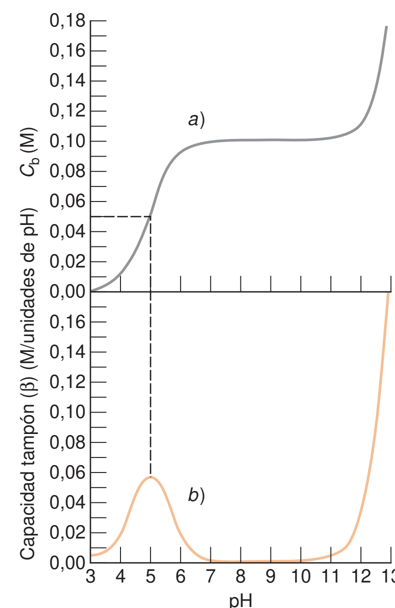


Figura 10.4 *a*) C_b frente a pH para una disolución que contiene HA 0,100 F con pK_a = 5,00. *b*) La capacidad tampón frente a pH para el mismo sistema alcanza un valor máximo cuando pH = pK_a. La curva de abajo es la derivada de la de arriba.

El pH en un tampón depende de la fuerza iónica y la temperatura

La ecuación 10.18, que es la expresión *correcta* de la ecuación de Henderson-Hasselbalch, incluye coeficientes de actividad. La principal razón de que los valores de pH calculados no concuerden perfectamente con los valores medidos es que no se ponen los coeficientes de actividad. Los coeficientes de actividad predicen también que el pH de un tampón variará con la fuerza iónica. Añadiendo una sal inerte (como NaCl), o modificando el volumen del tampón, variará el pH. Este efecto puede ser importante en el caso de especies muy cargadas, como citrato o fosfato. Cuando una disolución tampón de fosfato 0,5 M de pH 6,6 se diluye a 0,05 M, el pH aumenta a 6,9, que es un cambio francamente significativo.

La mayoría de los tampones tienen pK_a que dependen bastante de la temperatura. La dependencia del tris es excepcionalmente grande, aproximadamente –0,031 unidades de pK_a, en las proximidades de la temperatura ambiente. Una disolución de tris, preparada a pH 8,08 a 25 °C, tendrá un pH ≈ 8,7 a 4 °C y ≈ 7,7 a 37 °C.

Al cambiar la fuerza iónica cambia el pH.
Al cambiar la temperatura cambia el pH.

Cuando lo que uno mezcla no es lo que obtiene

En una disolución diluida, o a valores extremos de pH, las concentraciones de HA y A^- en disolución no son iguales a sus concentraciones formales. Supongamos que mezclamos F_{HA} moles de HA y F_{A^-} de la sal Na^+A^-. Los balances de masa y de carga son

Lo que se mezcla no es lo que se obtiene en disoluciones diluidas o a valores extremos de pH.

Balance de masas $\quad F_{HA} + F_{A^-} = [HA] + [A^-]$

Balance de cargas $\quad [Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [A^-]$

Sustituyendo $[Na^+] = F_{A^-}$ y haciendo un pequeño cálculo, resulta

$$[HA] = F_{HA} - [H^+] + [OH^-] \qquad (10.20)$$

$$[A^-] = F_{A^-} + [H^+] - [OH^-] \qquad (10.21)$$

Hasta ahora se ha supuesto que $[HA] \approx F_{HA}$ y $[A^-] \approx F_{A^-}$, y se han sustituido estos valores en la ecuación de Henderson-Hasselbalch. Un procedimiento más riguroso es usar las ecuaciones 10.20 y 10.21. Claramente se ve que si F_{HA} o F_{A^-} son pequeñas, o si [H^+] o [OH^-] son grandes, las aproximaciones $[HA] \approx F_{HA}$ y $[A^-] \approx F_{A^-}$ no son buenas. En disoluciones ácidas, $[H^+] >> [OH^-]$, y por tanto [OH^-] se puede ignorar en las ecuaciones 10.20 y 10.21. En disoluciones básicas, en cambio, [H^+] se puede despreciar.

Tabla 10.2 **Estructuras y valores de pK_a de tampones comúnmente usados**[a, b]

Nombre	Estructura	pK_a (~25 °C)	Masa formal
Ácido fosfórico	$\mathbf{H}_3PO_4$	2,15 (pK_1)	97,995
Ácido piperacín-*N*,*N*′-bis(2-etansulfónico) (PIPES)	$^-O_3SCH_2CH_2\overset{+}{N}\mathbf{H}\ \mathbf{H}\overset{+}{N}CH_2CH_2SO_3^-$	2,67 (pK_1)	302,370
Ácido cítrico	OH $\mathbf{H}O_2CCH_2CCH_2CO_2\mathbf{H}$ $CO_2\mathbf{H}$	3,13 (pK_1)	192,124
Ácido piperacín-*N*,*N*′-bis(3-propanosulfónico) (PIPPS)	$^-O_3SCH_2CH_2CH_2\overset{+}{N}\mathbf{H}\ \mathbf{H}\overset{+}{N}CH_2CH_2CH_2SO_3^-$	3,79 (pK_1)	330,424
Ácido piperacín-*N*,*N*′-bis(4-butanosulfónico) (PIPBS)	$^-O_3SCH_2CH_2CH_2CH_2\overset{+}{N}\mathbf{H}\ \mathbf{H}\overset{+}{N}CH_2CH_2CH_2CH_2SO_3^-$	4,29 (pK_1)	358,477
Dihidrocloruro de *N*,*N*′-dietilpiperacina (DEPP·2HCl)	$CH_3CH_2\overset{+}{N}\mathbf{H}\ \mathbf{H}\overset{+}{N}CH_2CH_3\cdot 2Cl^-$	4,48 (pK_1)	215,16
Ácido cítrico	$\mathbf{H}_2(\text{citrato})^-$	4,76 (pK_2)	192,124
Ácido acético	$CH_3CO_2\mathbf{H}$	4,76	60,052
Ácido *N*,*N*′-dietiletilendiamina-*N*,*N*′-bis (3-propanosulfónico) (DESPEN)	$^-O_3SCH_2CH_2CH_2\overset{+}{N}\mathbf{H}CH_2CH_2\mathbf{H}\overset{+}{N}CH_2CH_2CH_2SO_3^-$ CH_3CH_2 CH_2CH_3	5,62 (pK_1)	360,493
Ácido 2-(*N*-morfolín)etanosulfónico (MES)	$O\ \ \overset{+}{N}\mathbf{H}CH_2CH_2SO_3^-$	6,15	195,238
Ácido cítrico	$\mathbf{H}(\text{citrato})^{2-}$	6,40 (pK_3)	192,124
Dihidrocloruro de *N*,*N*,*N*′,*N*′-tetraetilendiamina (TEEN·2HCl)	$(CH_3CH_2)_2\overset{+}{N}\mathbf{H}CH_2CH_2\mathbf{H}\overset{+}{N}(CH_2CH_3)_2\cdot 2Cl^-$	6,58 (pK_1)	245,232
Ácido *N*-2-acetamidoiminodiacético (ADA)	O ∥ $CH_2CO_2^-$ $H_2NCCH_2\overset{+}{N}H$ $CH_2CO_2\mathbf{H}$	6,60	190,154
Hidrocloruro de 1,3-bis[tris(hidroximetil) metilamino] propano (BIS-TRIS propano·HCl)	$(HOCH_2)_3C\overset{+}{N}\mathbf{H}_2(CH_2)_3NHC(CH_2OH)_3\cdot Cl^-$	6,80	318,795
Ácido piperacín-*N*,*N*′-bis(2-etanosulfónico) (PIPES)	$^-O_3SCH_2CH_2\overset{+}{N}\mathbf{H}\ \mathbf{H}\overset{+}{N}CH_2CH_2SO_3^-$	6,80 (pK_2)	302,370
Ácido *N*-2-acetamido-2-aminoetanosulfónico (ACES)	O ∥ $H_2NCCH_2\overset{+}{N}\mathbf{H}_2CH_2CH_2SO_3^-$	6,85	182,199
Ácido 3-(*N*-morfolín)-2-hidroxipropanosulfónico (MOPSO)	OH $O\ \ \overset{+}{N}\mathbf{H}CH_2CHCH_2SO_3^-$	6,93	225,264

a. Se muestra la forma protonada de cada molécula. Los átomos de hidrógeno ácidos aparecen **en color** Algunos tampones de esta tabla se usan ampliamente en investigación biomédica debido a su enlace relativamente débil con los iones metálicos y a que son inertes fisiológicamente (C. L. Bering, *J. Chem., Ed.* **1987**, *64*, 803). Sin embargo, los tampones ADA, BICINE, ACES y TES tienen mayor capacidad para unirse a metales de la que se creía (R. Nakon y C. R. Krishnamoorthy, *Science,* **1983**, *221*, 749). Los tampones de lutidina, a pH entre 7 y 8, tienen menos facilidad de unirse a metales, y han sido descritos por U. Bips, H. Elias, M. Hauröder, G. Kleinhans, S. Pfeifer y K. J. Wannowius, *Inorg. Chem.,* **1983**, *22*, 3862.

b. Se conoce la influencia de la temperatura en los pK_a de los siguientes tampones: HEPES—D. Feng, W. F. Koch, y Y. C. Wu, *Anal. Chem.,* **1989**, *61*, 1400; MOPSO—Y. C. Wu, P. A. Berezansky, D. Feng y W. F. Koch, *Anal. Chem.,* **1993**, *65*, 1084; ACES y CHES—R. N. Roy, J. Bice, J. Greer, J. A. Carlsten, J. Smithson, W. S. Good, C. P. Moore, L. N. Roy y K. M. Kuhler, *J. Chem. Eng. Data,* **1997**, *42*, 41; TEMN, TEEN, DEPP, DESPEN, PIPES, PIPPS, PIPBS, MES, MOPS, y MOBS—A. Kandegedara y D. B. Rorabacher, *Anal. Chem.,* **1999**, *71*, 3140. Este último grupo de tampones fue desarrollado para que tengan una baja capacidad para unirse a metales (Q. Yu, A. Kandegedara, Y. Xu, y D. B. Rorabacher, *Anal. Biochem.,* **1997**, *253*, 50).

Tabla 10.2 (continuación) **Estructura y valores de pK_a de tampones comúnmente usados**[a, b]

Nombre	Estructura	pK_a (~25 °C)	Masa formal
Hidrocloruro de imidazol	(anillo de imidazol: $H\overset{+}{N}$ … NH) $\cdot Cl^-$	6,99	104,538
Ácido 3-(*N*-morfolín)propanosulfónico (MOPS)	$O(C_4H_8)\overset{+}{N}HCH_2CH_2CH_2SO_3^-$	7,20	209,264
Ácido fosfórico	$H_2PO_4^-$	7,20 (pK_2)	97,995
Ácido 4-(*N*-morfolín)butanosulfónico (MOBS)	$O(C_4H_8)H\overset{+}{N}CH_2CH_2CH_2CH_2SO_3^-$	7,48	223,291
Ácido *N*-tris(hidroximetil)metil-2-amino-etanosulfónico (TES)	$(HOCH_2)_3C\overset{+}{N}H_2CH_2CH_2SO_3^-$	7,50	229,252
Ácido *N*-2-hidoxietilpiperacina-*N*′-2-etanosulfónico (HEPES)	$HOCH_2CH_2N(C_4H_8)\overset{+}{N}HCH_2CH_2SO_3^-$	7,56	238,306
Ácido piperacín-*N*,*N*′-bis(3-propanosulfónico) (PIPPS)	$^-O_3SCH_2CH_2CH_2\overset{+}{N}H(C_4H_8)H\overset{+}{N}CH_2CH_2CH_2SO_3^-$	7,97 (pK_2)	330,424
Ácido *N*-2-hidoxietilpiperacina-*N*′-3-propanosulfónico (HEPPS)	$HOCH_2CH_2N(C_4H_8)\overset{+}{N}HCH_2CH_2CH_2SO_3^-$	8,00	252,332
N-Tris(hidroximetil)metilglicina (TRICINA)	$(HOCH_2)_3C\overset{+}{N}H_2CH_2CO_2^-$	8,15	179,171
Hidrocloruro de amida de glicina	$H_3\overset{+}{N}CH_2C(=O)NH_2\cdot Cl^-$	8,20	110,542
Hidrocloruro de tris(hidroximetil)aminometano (Hidrocloruro de TRIS)	$(HOCH_2)_3C\overset{+}{N}H_3\cdot Cl^-$	8,08	157,596
N,*N*-Bis(2-hidroxietil)glicina (BICINE)	$(HOCH_2CH_2)_2\overset{+}{N}HCH_2CO_2^-$	8,35	163,172
Glicilglicina	$H_3\overset{+}{N}CH_2C(=O)NHCH_2CO_2^-$	8,40	132,118
Ácido piperacín-*N*,*N*′-bis(4-butanosulfónico) (PIPBS)	$^-O_3SCH_2CH_2CH_2CH_2\overset{+}{N}H(C_4H_8)H\overset{+}{N}CH_2CH_2CH_2CH_2SO_3^-$	8,55 (pK_2)	358,477
Dihidrocloruro de *N*,*N*′-dietilpiperacina (DEPP·2HCl)	$CH_3CH_2\overset{+}{N}H(C_4H_8)H\overset{+}{N}CH_2CH_3\cdot 2Cl^-$	8,58 (pK_2)	207,100
Ácido *N*,*N*′-dietiletilendiamina-*N*,*N*′-bis(3-propanosulfónico) (DESPEN)	$^-O_3SCH_2CH_2CH_2\overset{+}{N}H(CH_2CH_3)CH_2CH_2H\overset{+}{N}(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_2SO_3^-$	9,06 (pK_2)	360,493
Ácido bórico	$B(OH)_3$	9,24 (pK_1)	61,833
Ácido ciclohexilaminoetanosulfónico (CHES)	$C_6H_{11}-\overset{+}{N}H_2CH_2CH_2SO_3^-$	9,39	207,292
Dihidrocloruro de *N*,*N*,*N*′,*N*′-tetraetilendiamina (TEEN·2HCl)	$(CH_3CH_2)_2\overset{+}{N}HCH_2CH_2H\overset{+}{N}(CH_2CH_3)_2\cdot 2Cl^-$	9,88 (pK_2)	245,232
Ácido 3-ciclohexilaminopropanosulfónico (CAPS)	$C_6H_{11}-\overset{+}{N}H_2CH_2CH_2CH_2SO_3^-$	10,40	221,318
Dihidrocloruro de *N*,*N*,*N*′,*N*′-tetraetilmetildiamina (TEMN·2HCl)	$(CH_3CH_2)_2\overset{+}{N}HCH_2H\overset{+}{N}(CH_2CH_3)_2\cdot 2Cl^-$	11,01 (pK_2)	231,206
Ácido fosfórico	HPO_4^{2-}	12,15 (pK_3)	97,995
Ácido bórico	$OB(OH)_2^-$	12,74 (pK_2)	61,833

Ejemplo Tampón diluido preparado a partir de un ácido moderadamente fuerte

¿Cuál será el pH si se disuelven en agua 0,0100 moles de HA (de $pK_a = 2,00$) y 0,0100 moles de A^- y se lleva la disolución a un volumen final de 1,00 L?

SOLUCIÓN Dado que la disolución es ácida ($pH \approx pK_a = 2,00$), podemos despreciar $[OH^-]$ en las ecuaciones 10.20 y 10.21. Haciendo $[H^+] = x$ en las ecuaciones 10.20 y 10.21, se puede usar la ecuación K_a para hallar $[H^+]$:

$$\underset{0,0100 - x}{HA} \rightleftharpoons \underset{x}{H^+} + \underset{0,0100 + x}{A^-}$$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(x)(0,0100 + x)}{(0,0100 - x)} = 10^{-2,00} \Rightarrow x = 0,00414 \text{ M} \qquad \textbf{(10.22)}$$

$$pH = -\log[H^+] = 2,38$$

Las concentraciones de HA y A^- no son las que habíamos mezclado:

$$[HA] = F_{HA} - [H^+] = 0,00586 \text{ M}$$
$$[A^-] = F_{A^-} + [H^+] = 0,0141 \text{ M}$$

En este ejemplo, HA es demasiado fuerte y las concentraciones son demasiado bajas para que HA y A^- sean iguales a sus concentraciones formales.

HA en esta disolución está disociada en más de un 40%. El ácido es demasiado fuerte para que sea válida la aproximación $[HA] \approx F_{HA}$.

La ecuación de Henderson-Hasselbalch (con coeficientes de actividad) es *siempre* verdadera, porque es sólo una transformación de la expresión de la constante K_a de equilibrio. Las aproximaciones que no siempre son verdaderas son las afirmaciones $[HA] \approx F_{HA}$ y $[A^-] \approx F_{A^-}$.

Resumiendo, un tampón consiste en una mezcla de un ácido y su base conjugada. El tampón es útil sobre todo cuando $pH \approx pK_a$. En un intervalo razonable de concentración, el pH de un tampón es casi independiente de la concentración. Un tampón resiste a cambios de pH porque reacciona con los ácidos o bases que se le añadan. Si se le añade demasiado ácido o base, se agotará, y ya no resistirá a cambios de pH.

Ejemplo La herramienta BUSCAR OBJETIVO en Excel. Designación de celdas

BUSCAR OBJETIVO es una HERRAMIENTA de Excel que halla por tanteo las soluciones a ecuaciones numéricas. Al escribir la ecuación 10.22 se hizo la (enorme) aproximación $[H^+] >> [OH^-]$ y se despreció $[OH^-]$. Con la herramienta BUSCAR OBJETIVO es fácil utilizar las ecuaciones 10.20 y 10.21 sin aproximaciones:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]\,(F_{A^-} + [H^+] - [OH^-])}{F_{HA} - [H^+] + [OH^-]} \qquad \textbf{(10.23)}$$

En la hoja de cálculo se muestra un ejemplo de BUSCAR OBJETIVO y de cómo se nombran las celdas para que las fórmulas sean más entendibles. En la columna A se introducen las etiquetas K_a, K_w, F_{HA}, F_{A^-}, $[H^+]$ y $[OH^-]$. En la celda B5 se introduce una *estimación* de $[H^+]$.

	A	B	C	D	E
1	Ka =	0,01		Cociente de reacción	
2	Kw =	1,00E-14		de Ka =	
3	FHA =	0,01		[H+][A-]/[HA] =	
4	FA =	0,01		0,001222222	
5	[H+] =	1,000E-03	← Primera estimación		
6	[OH-] =	1E-11		D4 = H*(FA+H-OH)/(FHA-H+OH)	
7		B6 = Kw/H			

Para nombrar las celdas de B1 a B6, se elige la celda B1, se va al menú INSETAR, se selecciona NOMBRE y después DEFINIR. La ventana pedirá si se desea usar el nombre «Ka» que aparece en la celda A1. En caso afirmativo, se hace clic en OK. Por este mismo procedimiento se nombran las otras celdas de la columna B «Kw», «FHA», «FA», «FA», «H» y

«OH». A partir de ahora al escribir una fórmula referida a la celda B2 se puede escribir «Kw» en lugar de «$B$2». Kw es una *referencia absoluta* a la celda B2.

En la celda B6 se pone la fórmula «= Kw/H», y Excel da el valor 1E-11 para $[OH^-]$. La ventaja de nombrar las celdas es que «= Kw/H» es más fácil de entender que «$B$2/$B$5».

En la celda D4 se escribe «=H*(FA+H-OH)/(FHA-H+OH)», que es el cociente de la ecuación 10.23 Excel da el valor de 0,001 222 basado en la suposición $[H^+] = 0{,}001$ de la celda B5.

A continuación se usa BUSCAR OBJETIVO para variar $[H^+]$ en la celda B5 hasta que el cociente de la celda D4 sea igual a 0,01, que es el valor de K_a. En el menu HERRAMIENTAS, se elige OPCIONES y se va a CALCULAR. Se pone como diferencia máxima 1E-7. Esto obliga a que la herramienta BUSCAR OBJETIVO busque una respuesta con una aproximación de 0,000 000 1 a la respuesta buscada. En el menú HERRAMIENTAS, se selecciona BUSCAR OBJETIVO. Como celda de valor fijado, se pone D4. Como valor, se pone «0,01». Como celda a cambiar, se pone «H». La orden dada exactamente es BUSCAR OBJETIVO variando H (celda B5) hasta que la celda D4 sea igual a 0,01 ± 0,000 000 1. Se hace clic en ACEPTAR y aparecerá la respuesta:

	A	B	C	D	E
1	Ka =	0,01		Cociente de reacción	
2	Kw =	1,00E-14		de Ka =	
3	FHA =	0,01		[H+][A-]/[HA] =	
4	FA =	0,01		0,009999999	
5	[H+] =	4,142E-03	← Solución de BUSCAR OBJETIVO		
6	[OH-] =	2,414E-12		D4 = H*(FA+H-OH)/(FHA-H+OH)	
7		B6 = Kw/H			

Variando H hasta que vale $4{,}142 \times 10^{-3}$, la celda D4 llega al valor 0,01 ± 0,000 000 1. Un valor no bien estimado de partida de H podría llevar a soluciones negativas o a planteamientos irresolubles. Sólo hay un valor positivo de H que satisface la ecuación 10.23.

Términos importantes

Ácido débil
Ácido fuerte
Base débil
Base fuerte
Capacidad tampón
Constante de disociación ácida, K_a
Constante de hidrólisis básica, K_b
Ecuación de Henderson-Hasselbalch
Electrolito débil
Fracción de asociación, α (de una base)
Fracción de disociación, α (de un ácido)
Par ácido-base conjugado
pK
Tampón

Resumen

Ácidos o bases fuertes. Para concentraciones prácticas ($\gtrsim 10^{-6}$ M), el pH o pOH se puede hallar directamente. Cuando la concentración es próxima a 10^{-7} M, para calcular el pH se usa el tratamiento sistemático del equilibrio. A concentraciones aún más bajas, el pH es 7,00, determinado por la autoprotólisis del disolvente.

Ácidos débiles. Para la reacción $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$, se plantea y resuelve la ecuación $K_a = x^2/(F - x)$, donde $[H^+] = [A^-] = x$ y $[HA] = F - x$. La fracción de disociación viene dada por $\alpha = [A^-]/([HA] + [A^-])$. El término p$K_a$ se define como $pK_a = -\log K_a$.

Bases débiles. Para la reacción $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + O^-$, se plantea y resuelve la ecuación $K_b = x^2/(F - x)$, donde $[OH^-] = [BH^+] = x$ y $[B] = F - x$. El ácido conjugado de una base débil es un ácido débil, y la base conjugada de un ácido débil es una base débil. Para un par ácido base conjugado, $K_a \cdot K_b = K_w$.

Tampones. Un tampón es una mezcla de un ácido débil y su base conjugada. Resiste a cambios de pH, porque reacciona con el ácido o base que se le añada. El pH viene dado por la ecuación de Henderson-Hasselbalch

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

donde pK_a se aplica a la especie en el denominador. Las concentraciones de HA y A^- son prácticamente las mismas que las usadas para preparar la disolución. El pH de un tampón es casi independiente de la dilución, pero la capacidad tampón aumenta al aumentar la concentración del tampón. La capacidad máxima del tampón se da para $pH = pK_a$, y el intervalo útil de un tampón es aproximadamente $pH = pK_a \pm 1$.

La base conjugada de un ácido débil es una base débil. Cuanto más débil es el ácido, más fuerte es la base. Sin embargo, si un miembro de un par conjugado es débil, también lo es su conjugado. La relación entre la K_a de un ácido y la K_b de su base conjugada en disolución acuosa es $K_a \cdot K_b = K_w$. Cuando se añade un ácido (o base) fuerte a una base (o ácido) débil la reacción es prácticamente completa.

Ejercicios

10.A. Usando correctamente coeficientes de actividad, hallar el pH de una disolución de NaOH $1,0 \times 10^{-2}$ M.

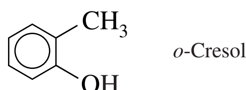
10.B. Calcular el pH de

a) $1,0 \times 10^{-8}$ M HBr

b) $1,0 \times 10^{-8}$ M (el H_2SO_4 a esta baja concentración se disocia completamente en $2H^+$ y SO_4^{2-}).

10.C. ¿Cuál es el pH de una disolución preparada disolviendo 1,23 g de 2-nitrofenol (MF 139,110) en 0,250 L?

10.D. El pH de una disolución de *o*-cresol 0,010 M es 6,05. Hallar el pK_a de este ácido débil.



o-Cresol

10.E. Calcular el valor límite de la fracción de disociación (α) de un ácido débil de pK_a = 5,00, a medida que se acerca a 0 la concentración de HA. Repetir el mismo cálculo para pK_a = 9,00.

10.F. Hallar el pH de una disolución de butanoato de sodio 0,050 M (sal sódica del ácido butanoico, también llamado ácido butírico).

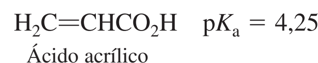
10.G. El pH de una disolución de etilamina 0,10 M es 11,80.

a) Sin mirar al apéndice G, hallar la K_b de la etilamina.

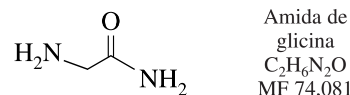
b) Usando los resultados del apartado ***a***) calcular el pH de una disolución de cloruro de etilamonio 0,010 M.

10.H. ¿Cuál de las siguientes bases sería la más indicada para preparar un tampón de pH 9,00: **i)** NH_3 ($K_b = 1,75 \times 10^{-5}$); **ii)** $C_6H_5NH_2$ (anilina, $K_b = 3,99 \times 10^{-10}$); **iii)** H_2NNH_2 (hidracina $K_b = 3,0 \times 10^{-6}$); **iv)** C_5H_5N (piridina $K_b = 1,69 \times 10^{-9}$)?

10.I. Una disolución contiene 63 pares de ácidos conjugados diferentes. Entre ellos está el ácido acrílico y el ion acrilato en la relación [acrilato]/[ácido acrílico] = 0,75. ¿Cuál es el pH de la disolución?



10.J. ***a***) Hallar el pH de una disolución preparada disolviendo 1,00 g de hidrocloruro de amida de glicina (tabla 10.2) y 1 g de amida de glicina en 0,100 L.



Amida de glicina
$C_2H_6N_2O$
MF 74,081

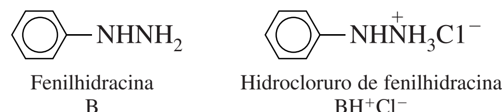
b) ¿Cuántos gramos de amida de glicina se deben añadir a 1,00 g de hidrocloruro de amida de glicina para tener 100 mL de disolución de pH 8,00?

c) ¿Cuál sería el pH si se añadiesen 5,00 mL de HCl 0,100 M a la disolución ***a***?

d) ¿Cuál sería el pH si se añadiesen 5,00 mL de NaOH 0,100 M a la disolución ***c***?

e) ¿Cuál sería el pH si la disolución ***a*** se mezclase con 90,46 mL de NaOH 0,100 M? (Ésta es exactamente la cantidad requerida para neutralizar el hidrocloruro de amida de glicina.)

10.K. Una disolución de fuerza iónica 0,10 M que contiene fenilhidracina 0,100 M tiene un pH de 8,13. Usando correctamente coeficientes de actividad, hallar el pK_a del ion fenilhidrazonio que forma parte del hidrocloruro de fenilhidracina. Suponer que $\gamma_{BH^+} = 0,80$.



10.L. Modificar la hoja de cálculo BUSCAR OBJETIVO que se encuentra al final del capítulo para hallar el pH de 1 L de disolución que contiene 0,030 mol de HA (pK_a = 2,50) y 0,015 mol de NaA. ¿Cuál será el pH con las aproximaciones [HA] = 0,030 y $[A^-]$ = 0,015?

Problemas

Ácidos y bases fuertes

10.1. ¿Por qué no se disocia el agua y produce H^+ 10^{-7} M y OH^- 10^{-7} M cuando se añade algo de HBr?

10.2. Calcular el pH de ***a***) HBr $1,0 \times 10^{-3}$ M; ***b***) KOH $1,0 \times 10^{-3}$ M.

10.3. Calcular el pH de $HClO_4$ $5,0 \times 10^{-8}$ M. ¿Qué fracción del total de H^+ en esta disolución procede de la disociación del agua?

10.4. ***a***) El pH medido de HCl 0,100 M a 25 °C es 1,092. A partir de esta información calcular el coeficiente de actividad de H^+, y comparar la respuesta con la tabla 8.1.

b) El pH medido de HCl 0,010 0 M y KCl 0,090 0 M a 25 °C es 2,102. A partir de esta información, calcular el coeficiente de actividad del H^+ en esta disolución.

c) La fuerza iónica de las dos disoluciones anteriores es la misma ¿Se puede deducir algo sobre la influencia de determinados iones en los coeficientes de actividad?

Equilibrios de ácido débil

10.5. Escribir la reacción química que corresponde a las siguientes constantes de equilibrio:

a) K_a para el ácido benzoico, $C_6H_5CO_2H$

b) K_b para el ion benzoato, $C_6H_5CO_2^-$

c) K_b para anilina, $C_6H_5NH_2$

d) K_a para el ion anilinio, $C_6H_5NH_3^+$

10.6. Hallar el pH y la fracción de disociación (α) de una disolución 0,100 M de un ácido débil HA con $K_a = 1,00 \times 10^{-5}$.

10.7. $BH^+ClO_4^-$ es la sal formada por la base B (K_b = 1,00 × 10^{-4}) y el ácido perclórico. Se disocia en los iones BH^+, que es un ácido débil, y ClO_4^-, que no es ni ácido ni base. Hallar el pH de una disolución de $BH^+ClO_4^-$ 0,100 M.

10.8. Hallar el pH y las concentraciones de trimetilamina, $(CH_3)_3N$, y trimetilamonio, $(CH_3)_3NH^+$, en una disolución de cloruro de trimetilamonio 0,060 M.

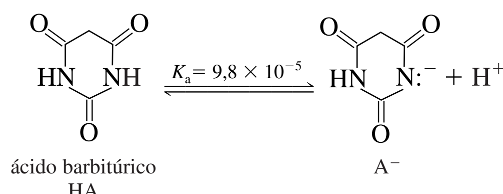
10.9. Usar el cociente de reacción, Q, para explicar por qué la fracción de disociación de un ácido débil HA aumenta cuando se diluye la disolución en un factor de 2.

10.10. *¿Cuándo es débil y cuándo es fuerte un ácido?* Demostrar que el ácido débil HA estará disociado en un 92% cuando se disuelve en agua si la concentración formal es 1/10 del K_a (F = K_a/10). Demostrar que la fracción de disociación es del 27% cuando F = 10 K. ¿A qué concentración formal se disociará el ácido en un 99%? Comparar la respuesta obtenida con la curva de la figura 10.2.

10.11. Una disolución 0,0450 M de ácido benzoico tiene un pH de 2,78. Calcular el pK_a de este ácido.

10.12. Una disolución de HA 0,045 0 M está disociada en un 0,60%. Calcular el pK_a de este ácido.

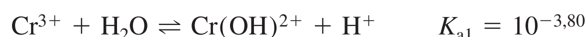
10.13. El ácido barbitúrico se disocia como sigue:



a) Calcular el pH y la fracción de disociación de ácido barbitúrico $10^{-2,00}$ M.
b) Calcular el pH y la fracción de disociación de ácido barbitúrico $10^{-10,00}$ M.

10.14. Usando coeficientes de actividad, calcular la fracción de disociación de hidroxibenceno (fenol) 50,0 mM en un disolución de LiBr 0,050 M. Suponer que el tamaño del $C_6H_5O^-$ es 600 pm.

10.15. El catión Cr^{3+}, así como otros muchos metales con carga ≥ 2, son ácidos en virtud de la reacción de hidrólisis[12]



$$Cr^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)^{2+} + H^+ \qquad K_{a1} = 10^{-3,80}$$

[Si la reacción prosigue, se forma $Cr(OH)_2^+$, $Cr(OH)_3$ y $Cr(OH)_4^-$.] Considerando sólo la reacción K_{a1}, hallar el pH de una disolución de perclorato de cromo 0,010 M. ¿Qué fracción de cromo se encuentra en forma de $Cr(OH)^{2+}$?

10.16. A partir de la constante de disociación del HNO_3 a 25 °C que figura en el recuadro 10.1, hallar el porcentaje en que se encuentra disociada una disolución de HNO_3 0,100 M y otra 1,00 M.

Equilibrios de bases débiles

10.17. Los compuestos covalentes, por lo general, tienen mayores presiones de vapor que los compuestos iónicos. El olor «a pescado» del pescado proviene de aminas. Explicar por qué se reduce el olor (y gusto) de pescado al exprimir limón (que es ácido) sobre el pescado.

10.18. Hallar el pH y la fracción de asociación (α) de una disolución de base débil 0,100 M de K_b = 1,00 × 10^{-5}.

10.19. Hallar el pH y la concentración de trimetilamina y trimetilamonio de una disolución de trimetilamina 0,060 M.

10.20. Hallar el pH de una disolución de NaCN 0,050 M.

10.21. Calcular la fracción de asociación (α) de disoluciones de acetato sódico 1,00 × 10^{-1}, 1,00 × 10^{-2} y 1,00 × 10^{-12} M. ¿Aumenta o disminuye α con la dilución?

10.22. Para una disolución 0,10 M de una base que tiene un pH 9,28, hallar K_b de la base.

10.23. Hallar K_b de una base sabiendo que una disolución 0,10 M de la misma está hidrolizada en un 2,0% (α = 0,020).

10.24. Demostrar que la fracción límite de asociación de una base débil en agua a medida que la concentración de la base se acerca a 0 es $\alpha = 10^7 K_b/(1 + 10^7 K_b)$.

Tampones

10.25. Describir las operaciones que se tendrían que hacer para preparar exactamente 100 mL de tampón acetato 0,200 M de pH 5,00, a partir de ácido acético puro y disoluciones de HCl ~3 M y NaOH ~3 M.

10.26. ¿Por qué el pH de un tampón es casi independiente de su concentración?

10.27. ¿Por qué la capacidad tampón aumenta al aumentar la concentración del tampón?

10.28. ¿Por qué la capacidad de un tampón aumenta cuando la disolución se hace muy ácida (pH ≈ 1) o muy básica (pH ≈ 13)?

10.29. ¿Por qué la capacidad tampón es máxima cuando pH = pK_a?

10.30. Explicar la siguiente afirmación: «La ecuación de Henderson-Hasselbalch (con coeficientes de actividad) *siempre* es verdadera; pero puede no ser correcta cuando se utilizan los valores de [A^-] y [HA] al aplicar la ecuación.»

10.31. ¿Cuál de los siguientes ácidos sería más indicado para preparar un tampón de pH 3,10? **i)** Peróxido de hidrógeno; **ii)** ácido propanoico; **iii)** ácido cianoacético; **iv)** ácido 4-aminobenzensulfónico.

10.32. Se preparó un tampón disolviendo 0,100 moles de ácido débil HA (K_a = 1,00 × 10^{-5}) y 0,050 M moles de su base conjugada Na^+A^- en 1,00 L. Hallar el pH.

10.33. Escribir la ecuación de Henderson-Hasselbalch para una disolución de ácido fórmico. Calcular el cociente [HCO_2^-]/[HCO_2H] a ***a***) pH 3,000; ***b***) pH 3,745; ***c***) pH 4,000.

10.34. Dado que el pK_b del ion nitrito (NO_2^-) es 10,85, hallar el cociente $[HNO_2]/[NO_2^-]$ de una disolución de nitrito sódico a ***a***) pH 2,00; ***b***) pH 10,00.

10.35. ***a***) Describir el procedimiento para preparar 0,250 L de una disolución de HEPES 0,050 0 M (tabla 10.2) de pH 7,45.

b) ¿Se necesitaría NaOH o HCl para llevar el pH a 7,45?

10.36. ¿Cuántos mL de HNO_3 0,246 M se tienen que añadir a 213 mL de etilamina 0,006 66 M para ajustar el pH a 10,52?

10.37. ***a***) Escribir las reacciones químicas correspondientes a las constantes de equilibrio K_a y K_b del hidrocloruro de imidazol y del imidazol, respectivamente.

b) Calcular el pH de una disolución preparada mezclando 1,00 g de imidazol con 1,00 g de hidrocloruro de imidazol, y diluyendo a 100,00 mL.

c) Calcular el pH de dicha disolución si se le añaden 2,30 mL de $HClO_4$ 1,07 M.

d) ¿Cuántos mL de $HClO_4$ 1,07 M se deben añadir a 1,00 g de imidazol para dar un pH de 6,993?

10.38. Calcular el pH de una disolución preparada mezclando 0,0800 moles de ácido cloroacético y 0,040 0 moles de cloroacetato sódico en 1,00 L de agua.

a) Primero, hacer los cálculos suponiendo que las concentraciones de HA y A^- son iguales a sus concentraciones formales.

b) Luego hacer los cálculos usando los valores reales de [HA] y $[A^-]$ que hay en la disolución.

c) Haciendo primero un cálculo mental, y luego utilizando la ecuación de Henderson-Hasselbalch, hallar el pH de una disolución preparada disolviendo los compuestos siguientes en un vaso, y llevando a un volumen final de 1,00 L: 0,180 moles de $ClCH_2COOH$, 0,020 moles de cloroacetato sódico, 0,080 moles de HNO_3 y 0,080 moles de $Ca(OH)_2$. Suponer que el $Ca(OH)_2$ está completamente discociado.

10.39. Calcular cuántos mL de KOH 0,626 M se deben añadir a 5,00 g HEPES (tabla 10.2) para dar un pH de 7,40.

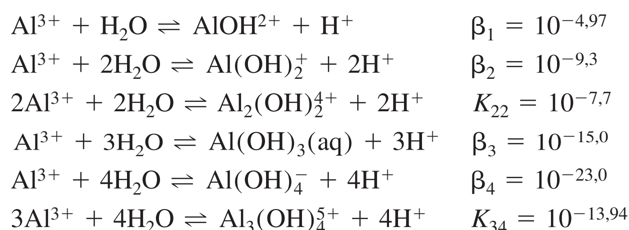
10.40. ***a***) Usar las ecuaciones 10.20 y 10.21 para hallar las concentraciones de HA y A^- de una disolución preparada mezclando 0,002 00 moles de ácido acético y 0,004 00 moles de acetato sódico en 1,00 L de agua.

b) Después de hacer este cálculo a mano, modificar la herramienta BUSCAR OBJETIVO en la hoja de cálculo que hay al final de este capítulo para hallar los mismos resultados.

10.41. ***a***) Calcular el pH de una disolución preparada mezclando 0,0100 moles de base B ($K_b = 10^{-2,00}$) con 0,0200 moles de BH^+Br^-, y diluyendo a 1,00 L. Primero, calcular el pH suponiendo que [B] es igual a 0,0100 y $[BH^+] = 0{,}0200$ M. Comparar este resultado con el pH calculado sin hacer dicha suposición.

b) Después de resolver el apartado anterior a mano, modificar la opción BUSCAR OBJETIVO en la hoja de cálculo que hay al final del capítulo y hallar la respuesta.

10.42. *Tratamiento sistemático del equilibrio.* La acidez de las disoluciones de Al^{3+} la determinan todas las reacciones siguientes:[12]

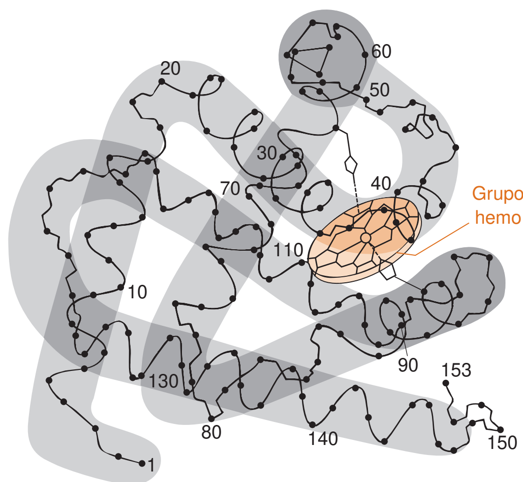


$$Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons AlOH^{2+} + H^+ \qquad \beta_1 = 10^{-4,97}$$
$$Al^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_2^+ + 2H^+ \qquad \beta_2 = 10^{-9,3}$$
$$2Al^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Al_2(OH)_2^{4+} + 2H^+ \qquad K_{22} = 10^{-7,7}$$
$$Al^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3(aq) + 3H^+ \qquad \beta_3 = 10^{-15,0}$$
$$Al^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_4^- + 4H^+ \qquad \beta_4 = 10^{-23,0}$$
$$3Al^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons Al_3(OH)_4^{5+} + 4H^+ \qquad K_{34} = 10^{-13,94}$$

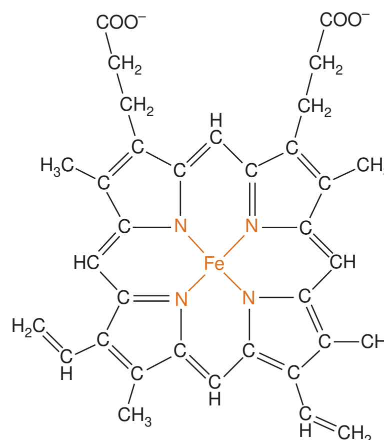
Considerar una disolución de $Al(ClO_4)_3$ a una concentración formal F. Escribir todas las ecuaciones necesarias para calcular el pH de esta disolución.

Equilibrios de ácidos y bases polipróticos 11

Las proteínas son ácidos y bases polipróticos



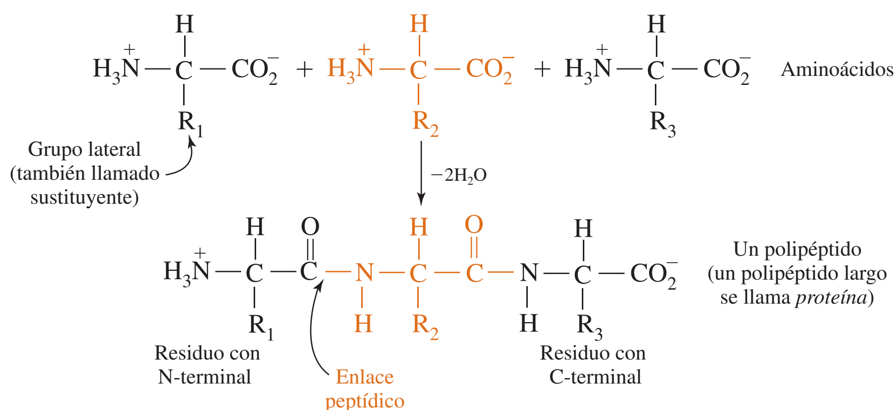
Mioglobina



Hemo

Esqueleto polipeptídico de la mioglobina. Por claridad se han omitido los sustituyentes. El grupo hemo contiene un átomo de Fe, que se enlaza con O_2, CO y otras moléculas pequeñas. [Tomado de M. F. PERUTZ, «The Hemoglobin Molecule» Copyright © 1964 de Scientific American, Inc. Todos los derechos reservados.]

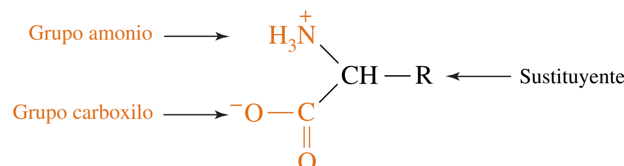
Las *proteínas* llevan a cabo diversas funciones biológicas tales como soporte estructural, catálisis de reacciones químicas, respuesta inmune a sustancias extrañas, transporte de moléculas a través de membranas y control de la expresión genética. La estructura tridimensional y la función de una proteína está determinada por la secuencia de *aminoácidos* que la constituyen. El diagrama de abajo muestra cómo se unen los aminoácidos para formar *polipéptidos*. De los 20 aminoácidos comunes, tres tienen sustituyentes básicos, y cuatro sustituyentes ácidos. La mioglobina, como se ve en el dibujo de arriba, se enrolla en varios tramos helicoidales (o espirales), que controlan el acceso de oxígeno y otras pequeñas moléculas a los grupos hemo, cuya función es almacenar oxígeno en las células musculares. De los 153 aminoácidos que hay en la mioglobina del esperma de ballena, 35 tienen grupos laterales básicos y 23 son ácidos.



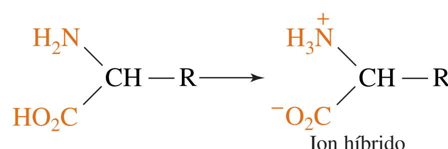
A continuación se estudian los sistemas **polipróticos**, es decir, aquellos que ceden o aceptan más de un protón. Después de tratar los sistemas **dipróticos** (con dos sitios ácidos o básicos), la ampliación a tres o más sitios ácidos en una molécula es inmediata. Una vez familiarizados con los detalles prácticos de ácidos y bases, se podrá retroceder por adquirir una visión cualitativa de conjunto, y prever qué especies son predominantes a un determinado pH. Finalmente, se desarrollará un conjunto de ecuaciones que permitirán hallar, a un pH dado, qué fracción existe de cada forma protonada de un ácido o una base polipróticos. Estas ecuaciones aparecerán siempre que intervengan equilibrios de ácidos y bases.

11.1 Ácidos y bases dipróticos

La estructura general de un **aminoácido** es



donde R es un grupo diferente para cada compuesto. El grupo carboxilo, representado aquí en su forma ionizada (básica), es un ácido más fuerte que el grupo amonio. Por consiguiente, la forma no ionizada se transforma espontáneamente en el ion **híbrido** (zwitterion):



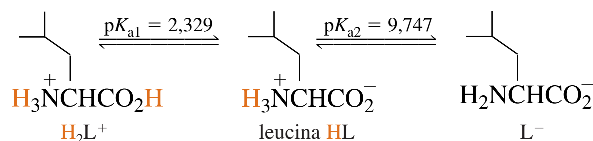
Un *ion híbrido* es una molécula con cargas positivas y negativas.

A un pH bajo, tanto el grupo amonio como el grupo carboxilo están protonados. A pH alto, ninguno de los dos está protonado. Las constantes de disociación ácida de los aminoácidos se indican en la tabla 11.1, donde cada compuesto está representado en su forma totalmente protonada.

Los valores de pK_a de los aminoácidos de células vivas serán algo distintos de los tabulados en la tabla 11.1, porque la temperatura fisiológica, en general, no es de 25 °C, y la fuerza iónica no es 0.

En el tratamiento que sigue se adopta como ejemplo representativo el aminoácido leucina, designado como HL.

El sustituyente R en la leucina es un grupo isobutilo: $(CH_3)_2CHCH_2$—



Las constantes de equilibrio se refieren a las siguientes reacciones

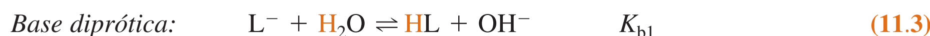


Ácido diprótico: $H_2L^+ \rightleftharpoons HL + H^+$ $\quad K_{a1} \equiv K_1$ **(11.1)**



$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$ $\quad K_{a2} \equiv K_2$ **(11.2)**

Solemos omitir el subíndice «a» en K_{a1} y K_{a2}. Escribiremos siempre el subíndice «b» en K_{b1} y K_{b2}.



Base diprótica: $L^- + H_2O \rightleftharpoons HL + OH^-$ $\quad K_{b1}$ **(11.3)**



$HL + H_2O \rightleftharpoons H_2L^+ + OH^-$ $\quad K_{b2}$ **(11.4)**

Como es sabido, las relaciones entre las constantes de equilibrio ácidas y básicas son

Relaciones entre K_a y K_b:

$$K_{a1} \cdot K_{b2} = K_w \quad \textbf{(11.5)}$$

$$K_{a2} \cdot K_{b1} = K_w \quad \textbf{(11.6)}$$

Calculemos el pH y composición de disoluciones particulares de H_2L^+ 0,050 0 M, HL 0,050 0 M y L^- 0,050 0 M. El método que seguiremos es general. No depende del tipo de carga de los ácidos y de las bases. Es decir, *se usa el mismo procedimiento para hallar el pH de un ácido diprótico* H_2A, donde A puede ser cualquiera agrupación atómica, o H_2L^+, donde HL es leucina.

Tabla 11.1 Constantes de disociación ácida de aminoácidos

Aminoácido[a]	**Sustituyente**[a]	**Ácido carboxílico**[b] **pK_a**	**Amonio**[b] **pK_a**	**Sustituyente**[b] **pK_a**	**Masa formal**
Alanina (A)	$-CH_3$	2,348	9,867		89,09
Arginina (R)	$-CH_2CH_2CH_2NHC(=\overset{+}{N}\mathbf{H}_2)NH_2$	1,823	8,991	(12,48)	174,20
Asparagina (N)	$-CH_2C(=O)NH_2$	2,14[c]	8,72[c]		132,12
Ácido aspártico (D)	$-CH_2CO_2\mathbf{H}$	1,990	10,002	3,900	133,10
Cisteína (C)	$-CH_2S\mathbf{H}$	(1,71)	10,77	8,36	121,16
Ácido glutámico (E)	$-CH_2CH_2CO_2\mathbf{H}$	2,23	9,95	4,42	147,13
Glutamina (Q)	$-CH_2CH_2C(=O)NH_2$	2,17[c]	9,01[c]		146,15
Glicina (G)	$-H$	2,350	9,778		75,07
Histidina (H)	$-CH_2-$(anillo imidazolio con $\overset{+}{N}\mathbf{H}$ y NH)	1,7[c]	9,08[c]	6,02[c]	155,16
Isoleucina (Y)	$-CH(CH_3)(CH_2CH_3)$	2,319	9,754		131,17
Leucina (L)	$-CH_2CH(CH_3)_2$	2,329	9,747		131,17
Lisina (K)	$-CH_2CH_2CH_2CH_2N\mathbf{H}_3^+$	2,04[c]	9,08[c]	10,69[c]	146,19
Metionina (M)	$-CH_2CH_2SCH_3$	2,20[c]	9,05[c]		149,21
Fenilalanina (F)	$-CH_2-C_6H_5$	2,20	9,31		165,19
Prolina (P)	$\mathbf{H}_2\overset{+}{N}$ / $\mathbf{H}O_2C$ (anillo pirrolidina) ← Estructura del aminoácido completo	1,952	10,640		115,13
Serina (S)	$-CH_2OH$	2,187	9,209		105,09
Treonina (T)	$-CH(CH_3)(OH)$	2,088	9,100		119,12
Triptófano (W)	$-CH_2-$(indol, N–H)	2,35[c]	9,33[c]		204,23
Tirosina (Y)	$-CH_2-C_6H_4-O\mathbf{H}$	2,17[c]	9,19	10,47	181,19
Valina (V)	$-CH(CH_3)_2$	2,286	9,718		117,15

a. Los protones ácidos se indican en **negrita**. Cada aminoácido se escribe en su forma totalmente protonada. Las abreviaturas estándar están entre paréntesis.
b. Los valores de pK_a están referidos a 25 °C y fuerza iónica 0, excepto en los casos señalados con c. Los valores que se consideran inciertos están entre paréntesis.
c. Para estas entradas, la fuerza iónica es 0,1 M, y las constantes se refieren a producto de concentraciones y no de actividades.
FUENTE: A. E. MARTELL y R. M. SMITH, *Critical Stability Constants*, Vol. 1 (Nueva York: Plenum Press, 1974).

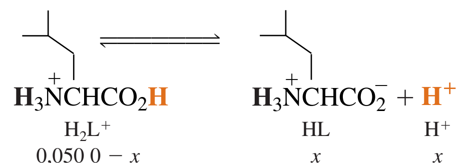
Un problema fácil.

La forma ácida, H_2L^+

El hidrocloruro de leucina contiene la especie protonada, H_2L^+, que puede disociarse 2 veces (reacciones 11.1 y 11.2). Dado que $K_1 = 4{,}69 \times 10^{-3}$, H_2L^+ es un ácido débil. HL es incluso más débil, porque $K_2 = 1{,}79 \times 10^{-10}$. Está claro que H_2L^+ se disociará sólo parcialmente, y el HL que resulta apenas se disociará. Por esta razón, se hace la aproximación (atrevida) de que una disolución de H_2L^+ se comporta como un ácido monoprótico, con $K_a = K_1$.

Con esta aproximación, el cálculo de pH de una disolución de H_2L^+ 0,050 0 M es un asunto trivial.

H_2L^+ se puede tratar como un ácido monoprótico de constante $K_a = K_{a1}$.



$$\overset{+}{H_3N}CHCO_2H \rightleftharpoons \overset{+}{H_3N}CHCO_2^- + H^+$$

H_2L^+ ($0{,}050\,0 - x$)   HL (x) H^+ (x)

$$K_a = K_1 = 4{,}69 \times 10^{-3}$$

$$\frac{x^2}{F - x} = K_a \quad \Rightarrow \quad x = 1{,}31 \times 10^{-2}\ \text{M}$$

$$[HL] = x = 1{,}31 \times 10^{-2}\ \text{M}$$

$$[H^+] = x = 1{,}31 \times 10^{-2}\ \text{M} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 1{,}88$$

$$[H_2L^+] = F - x = 3{,}69 \times 10^{-2}\ \text{M}$$

¿Cuál es la concentración de L^- en la disolución? Ya se ha supuesto que es muy pequeña, pero no puede ser igual a 0. Se puede calcular $[L^-]$ a partir de la constante K_{a2} utilizando la concentración de HL y H^+, que se acaba de calcular:

$$K_{a2} = \frac{[H^+][L^-]}{[HL]} \quad \Rightarrow \quad [L^-] = \frac{K_{a2}[HL]}{[H^+]} \qquad \textbf{(11.7)}$$

$$[L^-] = \frac{(1{,}79 \times 10^{-10})(1{,}31 \times 10^{-2})}{(1{,}31 \times 10^{-2})} = 1{,}79 \times 10^{-10}\ \text{M} \quad (= K_{a2})$$

La aproximación $[H^+] \approx [HL]$ simplifica la ecuación 11.7 a $[L^-] = K_{a2} = 1{,}79 \times 10^{-10}$ M.

Así pues, este último resultado confirma la aproximación que se había hecho. La concentración de L^- es unos 8 órdenes de magnitud menor que la de HL. La disociación de HL es ciertamente despreciable en comparación con la disociación de H_2L^+. En la mayoría de los ácidos dipróticos, K_1 es suficientemente mayor que K_2, de modo que en general esta aproximación es válida. Incluso en el caso de que K_2 fuera sólo 10 veces menor que K_1, el error cometido al calcular la concentración $[H^+]$, ignorando la segunda ionización, sólo sería de un 4%. El error de pH sería sólo de 0,01 unidades. Resumiendo, *una disolución de ácido diprótico se comporta como una disolución de ácido monoprótico con* $K_a = K_{a1}$.

Todavía más fácil.

La forma básica, L^-

La especie totalmente básica, L^-, que se encuentra en una sal como el leucinato de sodio, se puede obtener tratando leucina híbrida (HL) con una cantidad equimolar de NaOH. Al disolver leucinato sódico en agua, se obtiene una disolución de L^-, la especie completamente básica. Los valores de K_b de este anión dibásico son

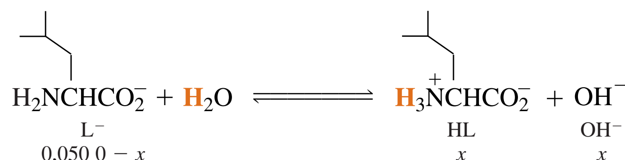
Hidrólisis es la reacción de cualquier sustancia con el agua. Concretamente, se llama *hidrólisis*, a la reacción $L^- + H_2O \rightleftharpoons HL + OH^-$

$$L^- + H_2O \rightleftharpoons HL + OH^- \qquad K_{b1} = K_w/K_{a2} = 5{,}59 \times 10^{-5}$$

$$HL + H_2O \rightleftharpoons H_2L^+ + OH^- \qquad K_{b2} = K_w/K_{a1} = 2{,}13 \times 10^{-12}$$

La constante K_{b1} indica que L^- casi no se *hidrolizará* (no reaccionará con el agua) para dar HL. Además, K_{b2} indica que la especie resultante HL es una base tan débil que apenas experimentará reacción posterior para originar H_2L^+.

Por consiguiente, se puede tratar a L^- como una especie monobásica, de $K_b = K_{b1}$. Los resultados de esta aproximación se resumen como sigue:



$$\underset{\substack{L^- \\ 0{,}050\,0 - x}}{H_2NCHCO_2^-} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\substack{HL \\ x}}{H_3\overset{+}{N}CHCO_2^-} + \underset{\substack{OH^- \\ x}}{OH^-}$$

L⁻ se puede tratar como una base monobásica de constante $K_b = K_{b1}$.

$$K_b = K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = 5{,}59 \times 10^{-5}$$

$$\frac{x^2}{F - x} = 5{,}59 \times 10^{-5} \quad \Rightarrow \quad x = 1{,}64 \times 10^{-3}\ M$$

$$[HL] = x = 1{,}64 \times 10^{-3}\ M$$

$$[H^+] = K_w / [OH^-] = K_w / x = 6{,}08 \times 10^{-12}\ M \quad \Rightarrow \quad pH = 11{,}22$$

$$[L^-] = F - x = 4{,}84 \times 10^{-2}\ M$$

La concentración de H_2L^+ se puede hallar a partir de la constante K_{b2} (o K_{a1})

$$K_{b2} = \frac{[H_2L^+][OH^-]}{[HL]} = \frac{[H_2L^+]x}{x} = [H_2L^+]$$

Resulta que $[H_2L^+] = K_{b2} = 2{,}13 \times 10^{-12}$ M, y que la aproximación de que $[H_2L^+]$ es despreciable frente a [HL] está bien justificada. En resumen, si hay una razonable separación entre K_{a1} y K_{a2} (y por tanto entre K_{b1} y K_{b2}) *la forma totalmente básica de un ácido diprótico se puede tratar como monobásica, con* $K_b = K_{b1}$.

La forma intermedia, HL

Un problema algo más difícil.

Una disolución preparada con leucina, HL, es más complicada que una preparada con H_2L^+ o con L^-, porque HL es a la vez un ácido y una base.



$$HL \rightleftharpoons H^+ + L^- \qquad K_a = K_{a2} = 1{,}79 \times 10^{-10} \qquad \textbf{(11.8)}$$



$$HL + H_2O \rightleftharpoons H_2L^+ + OH^- \qquad K_b = K_{b2} = 2{,}13 \times 10^{-12} \qquad \textbf{(11.9)}$$

Una molécula que puede dar y aceptar un protón se llama **anfiprótica**. La reacción de disociación ácida (11.8) tiene una constante de equilibrio mayor que la de hidrólisis básica (11.9), de manera que se puede esperar que una disolución de leucina sea ácida.

HL es a la vez ácido y base.

Sin embargo, no se puede ignorar simplemente la reacción 11.9, aunque K_a y K_b difieran en varios órdenes de magnitud. Ambas reacciones transcurren casi en el mismo grado, porque los H^+ producidos en la reacción 11.8 reaccionan con los OH^- procedentes de la reacción 11.9, y desplazan esta última reacción hacia la derecha.

Para tratar este caso correctamente hay que recurrir al tratamiento sistemático del equilibrio. En este caso el procedimiento se aplica a la leucina, cuya forma intermedia (HL) no tiene carga neta. Sin embargo, el mismo procedimiento se puede aplicar a la forma intermedia de *cualquier* ácido diprótico, independientemente de su carga.

Para las reacciones 11.8 y 11.9, el balance de cargas es

$$[H^+] + [H_2L^+] = [L^-] + [OH^-] \quad o \quad [H_2L^+] - [L^-] + [H^+] - [OH^-] = 0$$

Usando los equilibrios ácido de disociación, se sustituye $[H_2L^+]$ por $[HL][H^+]/K_1$ y $[L^-]$ por $[HL]K_2)/[H^+]$. Asimismo, se puede escribir siempre $[OH^-] = K_w/[H^+]$. Introduciendo estas expresiones en el balance de cargas se obtiene

$$\frac{[HL][H^+]}{K_1} - \frac{[HL]K_2}{[H^+]} + [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} = 0$$

donde se puede despejar H^+. Primero, se multiplican todos los términos por $[H^+]$:

$$\frac{[HL][H^+]^2}{K_1} - [HL]K_2 + [H^+]^2 - K_w = 0$$

Después se saca el factor común $[H^+]^2$ y, agrupando términos, resulta:

$$[H^+]^2\left(\frac{[HL]}{K_1} + 1\right) = K_2[HL] + K_w$$

$$[H^+]^2 = \frac{K_2[HL] + K_w}{\frac{[HL]}{K_1} + 1}$$

Multiplicando numerador y denominador por K_1, y sacando la raíz cuadrada se obtiene

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2[HL] + K_1K_w}{K_1 + [HL]}} \qquad \textbf{(11.10)}$$

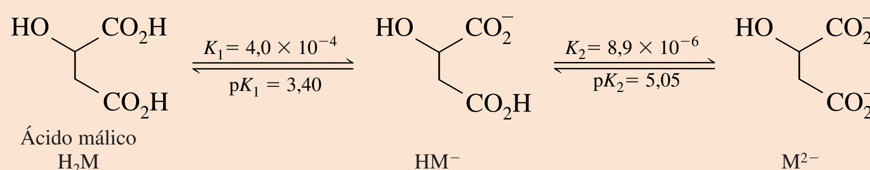
¡La clave que faltaba!

Hasta ahora no se ha hecho ninguna aproximación, excepto la de no tener en cuenta los coeficientes de actividad. Se ha calculado $[H^+]$ en términos de las constantes conocidas y de la única incógnita, HL. ¿Cómo se sigue?

La clave de la solución del problema está en darse cuenta de que la especie mayoritaria será HL, porque es a la vez un ácido débil y una base débil. Ni la reacción 11.8 ni la 11.9 están muy desplazadas. Por tanto, como concentración de HL en la ecuación 11.10 se puede sustituir simplemente el valor de 0,050 0 M.

Recuadro 11.1 Aproximaciones sucesivas

El método de *aproximaciones sucesivas* es una buena manera de tratar ecuaciones difíciles, que no tienen soluciones sencillas. Por ejemplo, la ecuación 11.11 no es una buena aproximación cuando la concentración de la especie intermedia (anfiprótica) de un ácido diprótico no es, aproximadamente, F, la concentración formal de la disolución. Esta situación se presenta cuando K_1 y K_2 son parecidas y F es pequeña. Consideremos una disolución de HM^- $1,00 \times 10^{-3}$ M, donde HM^- es la forma intermedia del ácido málico.



Como primera aproximación, se puede suponer que $[HM^-] \approx 1,00 \times 10^{-3}$ M. Introduciendo este valor en la ecuación 11.11, se obtienen los primeros valores aproximados de $[H^+]$, $[H_2M]$ y $[M^{2-}]$.

$$[H^+]_1 = \sqrt{\frac{K_1K_2(0,001\,00) + K_1K_w}{K_1 + (0,001\,00)}} = 5,04 \times 10^{-5}\ \text{M}$$

$$\Rightarrow \quad [H_2M]_1 = 1,26 \times 10^{-4}\ \text{M}$$
$$[M^{2-}]_1 = 1,77 \times 10^{-4}\ \text{M}$$

Ciertamente, $[H_2M]$ y $[M^{2-}]$ no son despreciables frente a F $= 1,00 \times 10^{-3}$ M, por tanto, debemos revisar la estimación hecha de $[HM^-]$. El balance de masas permite una segunda aproximación:

$$[HM^-]_2 = F - [H_2M]_1 - [M^{2-}]_1 = 0,001\,00 - 0,000\,126 - 0,000\,177 = 0,000\,697\ \text{M}$$

Usando como valor de $[HM^-]_2 = 0,000\,697$ en la ecuación 11.10, se obtiene

$$[H^+]_2 = \sqrt{\frac{K_1K_2(0,000\,697) + K_1K_w}{K_1 + (0,000\,697)}} = 4,76 \times 10^{-5}\ \text{M}$$

$$\Rightarrow \quad [H_2M]_2 = 8,29 \times 10^{-5}\ \text{M}$$
$$[M^{2-}]_2 = 1,30 \times 10^{-4}\ \text{M}$$

Se pueden usar estos valores de $[H_2M]_2$ y $[M^{2-}]_2$ para calcular una tercera aproximación de $[HM^-]$:

$$[HM^-]_3 = F - [H_2M]_2 - [M^{2-}]_2 = 0,000\,787\ \text{M}$$

Introduciendo $[HM^-]_3$ en la ecuación 11.10 se obtiene

$$[H^+]_3 = 4,86 \times 10^{-5}$$

y se puede repetir el procedimiento, con lo que se obtiene

$$[H^+]_4 = 4,83 \times 10^{-5}$$

Se llega así a una estimación de H^+, cuya incertidumbre es ya menor que un 1%. Esa exactitud está justificada por la exactitud de las constantes de equilibrio. La cuarta aproximación da pH = 4,32, que es comparable con el pH = 4,30 de la primera aproximación, y con el pH 4,23 de la fórmula pH $\approx \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$. Considerando la incertidumbre de las medidas de pH, apenas merece la pena hacer este esfuerzo de cálculo. Sin embargo, la

Así pues, se puede escribir la ecuación 11.10 en una forma más útil:

Forma intermedia de un ácido diprótico: $$[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_1K_2F + K_1K_w}{K_1 + F}} \quad (11.11)$$

K_1 y K_2 son las constantes de disociación *ácida* (K_{a1} y K_{a2}).

donde F es la concentración formal y HL (= 0,050 0 M en este caso).

Por fin, se puede calcular el pH de una disolución de leucina 0,050 0 M:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{(4{,}69 \times 10^{-3})(1{,}79 \times 10^{-10})(0{,}050\,0) + (4{,}69 \times 10^{-3})(1{,}0 \times 10^{-14})}{4{,}69 \times 10^{-3} + 0{,}050\,0}} = 8{,}76 \times 10^{-7}\text{ M} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 6{,}06$$

Las concentraciones de H_2L^+ y L^- se pueden hallar a partir de las constantes K_1 y K_2, haciendo $[H^+] = 8{,}76 \times 10^{-7}$ M y [HL] = 0,050 0 M.

$$[H_2L^+] = \frac{[H^+][HL]}{K_1} = \frac{(8{,}76 \times 10^{-7})(0{,}050\,0)}{4{,}69 \times 10^{-3}} = 9{,}34 \times 10^{-6}\text{ M}$$

$$[L^-] = \frac{K_2[HL]}{[H^+]} = \frac{(1{,}79 \times 10^{-10})(0{,}050\,0)}{8{,}76 \times 10^{-7}} = 1{,}02 \times 10^{-5}\text{ M}$$

Si $[H_2L^+] + [L^-]$ no es mucho menor que [HL], y se quiere obtener mayor precisión para los valores de $[H_2L^+]$ y $[L^-]$, hay que intentar el método que se explica en el recuadro 11.1.

concentración $[HM^-]_5$ es 0,000 768 M, que es un 23% menor que la estimación original de 0,001 00 M.

Se pueden hacer aproximaciones sucesivas a mano, pero el proceso es más fácil y fiable si se utiliza una hoja de cálculo. La columna B utiliza las mismas fórmulas que la columna C, excepto en que la $[HM^-]$ de la columna B corresponde a la concentración formal, F, de la celda $A$8. Una vez que se ha completado columna C, se puede copiar a otras columnas para cada aproximación que se quiera hacer.

	A	B	C	D	E
1	Aproximaciones sucesivas para la forma intermedia de un ácido diprótico				
2					
3	K1 =	1a aprox.	2a aprox.	3a aprox.	4a aprox.
4	4,00E-04	[HM-]	[HM-]	[HM-]	[HM-]
5	K2 =	1,000E-03	6,974E-04	7,866E-04	7,604E-04
6	8,90E-06	[H+]	[H+]	[H+]	[H+]
7	F =	5,043E-05	4,757E-05	4,858E-05	4,830E-05
8	1,00E-03	[H2M]	[H2M]	[H2M]	[H2M]
9	Kw =	1,261E-04	8,293E-05	9,553E-05	9,181E-05
10	1,00E-14	[M2-]	[M2-]	[M2-]	[M2-]
11		1,765E-04	1,305E-04	1,441E-04	1,401E-04
12		pH	pH	pH	pH
13		4,297	4,323	4,314	4,316
14					
15	B5 = $A$8				
16	B7 = RAIZ(($A$4*$A$6*B5+$A$4*$A$10)/($A$4+B5))				
17	B9 = B7*B5/$A$4				
18	B11 = $A$6*B5/B7				
19	B13 = -LOG10(B7)				
20	C5 = $A$8-B9-B11				
21	C7 = RAIZ(($A$4*$A$6*C5+$A$4*$A$10)/($A$4+C5))				

¿Fue buena la aproximación [HL] ≈ 0,050 0 M? Ciertamente sí, porque $[H_2L^+]$ (= $9,34 \times 10^{-6}$ M) y $[L^-]$ (= $1,02 \times 10^{-5}$ M) son pequeños en comparación con [HL] (≈ 0,050 0 M). Aproximadamente toda la leucina está en forma de HL. Nótese también que $[H_2L^+]$ es muy parecido a $[L^-]$; esto confirma que las reacciones 11.8 y 11.9 transcurren en el mismo grado, aun cuando K_a es 84 veces mayor que K_b en la leucina.

A continuación se da un resumen de los resultados para la leucina. Conviene fijarse en las concentraciones relativas de H_2L^+, HL y L^- de cada una de las disoluciones, y en sus respectivos pH.

Disolución	pH	$[H^+]$ (M)	$[H_2L^+]$ (M)	[HL] (M)	$[L^-]$ (M)
0,050 0 M H_2A	1,88	$1,31 \times 10^{-2}$	$3,69 \times 10^{-2}$	$1,31 \times 10^{-2}$	$1,79 \times 10^{-10}$
0,050 0 M HA^-	6,06	$8,76 \times 10^{-7}$	$9,34 \times 10^{-6}$	$5,00 \times 10^{-2}$	$1,02 \times 10^{-5}$
0,050 0 M HA^{2-}	11,22	$6,08 \times 10^{-12}$	$2,13 \times 10^{-12}$	$1,64 \times 10^{-3}$	$4,84 \times 10^{-2}$

Cálculo simplificado de la forma intermedia

De ordinario la ecuación 11.11 es una aproximación entre buena y excelente. Se aplica a la forma intermedia de un ácido diprótico, independientemente de su carga.

La ecuación 11.11 se transforma en una forma aún más simple si se cumplen dos condiciones, que normalmente se dan. Primero, si $K_2F \gg K_w$, el segundo término del numerador de la ecuación 11.11 se puede suprimir.

$$[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_1K_2F + \cancel{K_1K_w}}{K_1 + F}}$$

Además, si $K_1 \ll F$, también se puede despreciar el primer término del denominador.

$$[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_1K_2F}{\cancel{K_1} + F}}$$

Eliminando F en el numerador y denominador, se obtiene

$$[H^+] \approx \sqrt{K_1K_2}$$

Recordar que $\log(x^{1/2}) = \frac{1}{2}\log x$ y $\log xy = \log x + \log y$.

o bien

$$\log[H^+] \approx \frac{1}{2}(\log K_1 + \log K_2)$$

$$-\log[H^+] \approx -\frac{1}{2}(\log K_1 + \log K_2)$$

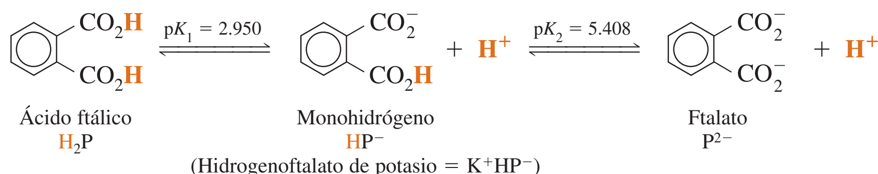
El pH de la forma intermedia de un ácido diprótico es aproximadamente igual a la semisuma de los dos valores de pK_a, y es casi independiente de la concentración.

Forma intermedia de un ácido diprótico: $$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) \qquad \textbf{(11.12)}$$

La ecuación 11.12 es una buena fórmula que vale la pena retener en la memoria. Da un valor de 6,04 para la leucina, en comparación con el pH 6,06 a partir de la ecuación 11.11. La ecuación 11.12 dice que *el pH de la forma intermedia de un ácido diprótico aproximadamente es igual a la semisuma de* pK_1 *y* pK_2*, y no depende de la concentración formal.*

Ejemplo pH de la forma intermedia de un ácido diprótico

El ftalato ácido de potasio, KHP, es una sal de la forma intermedia del ácido ftálico. Calcular el pH de una disolución de KHP 0,10 M y 0,010 M



SOLUCIÓN Usando la ecuación 11.12, el pH de una disolución de hidrogenoftalato de potasio se puede estimar como $\frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = 4,18$, independientemente de la concentración. Con la ecuación 11.11, calculamos pH = 4,18, si K^+HP^- es 0,10 M, y pH 4,20, si K^+HP^- es 0,010 M.

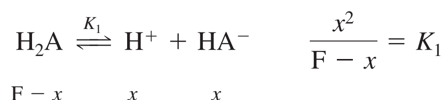
Consejo Para calcular el pH de la forma intermedia de un ácido diprótico, conviene usar la ecuación 11.11. La respuesta debe ser próxima a $\frac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_2)$.

Resumen de los cálculos de ácidos dipróticos

A continuación se esquematiza la manera como se calcula el pH y la composición de disoluciones preparadas a partir de diferentes formas de un ácido diprótico (H_2A, HA^- o A^{2-}).

Disolución de H_2A

1. Para calcular $[H^+]$, $[HA^-]$ y $[H_2A]$ se considera a H_2A como un ácido monoprótico, de $K_a = K_1$.



$$\underset{F-x}{H_2A} \overset{K_1}{\rightleftharpoons} \underset{x}{H^+} + \underset{x}{HA^-} \qquad \frac{x^2}{F-x} = K_1$$

2. Para calcular $[A^{2-}]$ se usa la constante K_2.

$$[A^{2-}] = \frac{K_2[\cancel{HA^-}]}{[\cancel{H^+}]} = K_2$$

Disolución de HA^-

1. Se usa la aproximación $[HA^-] \approx F$, y se halla el pH con la ecuación 11.11.

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2F + K_1K_w}{K_1 + F}}$$

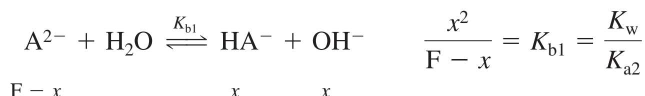
El pH debe ser próximo a $\frac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_2)$.

2. Usando $[H^+]$ del paso anterior y $[HA^-] \approx F$, se halla $[H_2A]$, y usando las constantes de equilibrio K_1 y K_2, se halla $[A^{2-}]$.

$$[H_2A] = \frac{[HA^-][H^+]}{K_1} \qquad [A^{2-}] = \frac{K_2[HA^-]}{[H^+]}$$

Disolución de A^{2-}

1. Se considera a A^{2-} como monobásica, con $K_b = K_{b1} = K_w/K_{a1}$, y se halla así sin más $[A^{2-}]$, $[HA^-]$ y $[H^+]$.



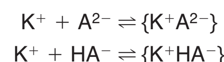
$$\underset{F-x}{A^{2-}} + H_2O \overset{K_{b1}}{\rightleftharpoons} \underset{x}{HA^-} + \underset{x}{OH^-} \qquad \frac{x^2}{F-x} = K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{K_w}{x}$$

2. Se usa la constante de equilibrio K_1 para hallar $[H_2A]$.

$$[H_2A] = \frac{[HA^-][H^+]}{K_{a1}} = \frac{[\cancel{HA^-}](K_w/[\cancel{OH^-}])}{K_{a1}} = K_{b2}$$

Es importante comprender y aplicar los cálculos que se acaban de hacer. Sin embargo, no se debería abusar de su poder, porque podría haber otros muchos equilibrios que no se han considerado. Por ejemplo, el Na^+ o el K^+ en disoluciones de HA^- o A^{2-} forman pares iónicos débiles que se han despreciado:[1]



$$K^+ + A^{2-} \rightleftharpoons \{K^+A^{2-}\}$$
$$K^+ + HA^- \rightleftharpoons \{K^+HA^-\}$$

11.2 Tampones dipróticos

Un tampón preparado a partir de un ácido diprótico (o poliprótico) se trata de la misma manera que un tampón preparado a partir de un ácido monoprótico. En el caso del ácido H_2A, se pueden escribir *dos* ecuaciones de Henderson-Hasselbalch, que son *siempre* verdaderas. Si se conoce $[H_2A]$ y $[HA^-]$, se usa la ecuación con $\text{p}K_1$. Y si se conoce $[H_2A]$ y $[A^{2-}]$, se usa la ecuación con $\text{p}K_2$.

$$\text{pH} = \text{p}K_1 + \log\frac{[HA^-]}{[H_2A]} \qquad \text{pH} = \text{p}K_2 + \log\frac{[A^{2-}]}{[HA^-]}$$

Todas las ecuaciones de Henderson-Hasselbalch (con coeficientes de actividad) son siempre verdaderas para una disolución en equilibrio.

Ejemplo Un sistema tampón diprótico

Hallar el pH de una disolución preparada disolviendo 1,00 g de hidrogenoftalato de potasio y 1,20 g de ftalato disódico en 50,0 mL de agua.

SOLUCIÓN El monohidrogenoftalato y el ftalato se comentaron en el ejemplo anterior. Las masa formales son KHP = $C_8H_5O_4K$ = 204,223, y Na_2P = $C_8H_4O_4Na_2$ = 210,097. Como se conoce $[HP^-]$ y $[P^{2-}]$, para calcular el pH se usará la ecuación de Henderson-Hasselbalch con pK_2:

$$\text{pH} = pK_2 + \log\frac{[P^{2-}]}{[HP^-]} = 5{,}408 + \log\frac{(1{,}20\text{ g})\ /\ (210{,}094\text{ g/mol})}{(1{,}00\text{ g})\ /\ (204{,}221\text{ g/mol})} = 5{,}47$$

K_2 es la constante de disociación ácida del HP^-, que aparece en el denominador de la ecuación de Henderson-Hasselbalch. Hay que advertir que para responder a esta cuestión no se ha usado el volumen de la disolución.

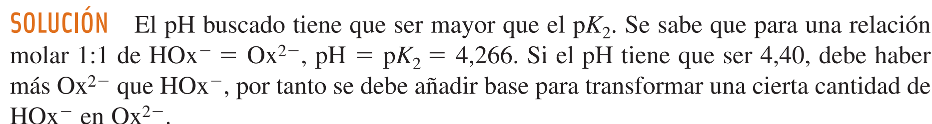
Ejemplo Preparación de un tampón de un sistema diprótico

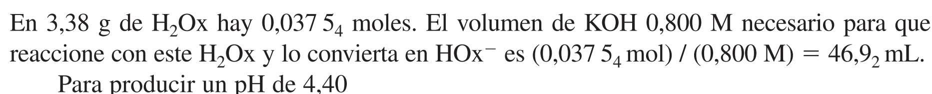
¿Cuántos mL de KOH 0,800 M se deben añadir a 3,38 g de ácido oxálico para que resulte un pH de 4,40, después de diluir a 500 mL?

OO
|| ||
HOCCOH
Ácido oxálico
(H_2Ox)
MF 90,035

$pK_1 = 1{,}252$
$pK_2 = 4{,}266$

SOLUCIÓN El pH buscado tiene que ser mayor que el pK_2. Se sabe que para una relación molar 1:1 de $HOx^- = Ox^{2-}$, pH = pK_2 = 4,266. Si el pH tiene que ser 4,40, debe haber más Ox^{2-} que HOx^-, por tanto se debe añadir base para transformar una cierta cantidad de HOx^- en Ox^{2-}.





En 3,38 g de H_2Ox hay 0,037 5_4 moles. El volumen de KOH 0,800 M necesario para que reaccione con este H_2Ox y lo convierta en HOx^- es (0,037 5_4 mol) / (0,800 M) = 46,9_2 mL.

Para producir un pH de 4,40

	HOx^-	+	OH^-	→	Ox^{2-}
Moles iniciales	0,037 5_4		x		—
Moles finales	0,037 $5_4 - x$		—		x

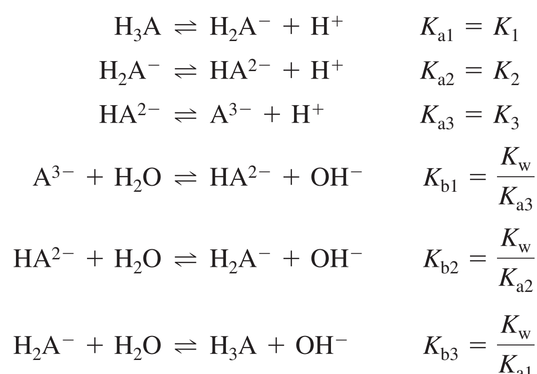
$$\text{pH} = pK_2 + \log\frac{[Ox^{2-}]}{[HOx^-]}$$

$$4{,}40 = 4{,}266 + \log\frac{x}{0{,}037\,5_4 - x} \quad \Rightarrow \quad x = 0{,}021\,6_4\text{ mol}$$

El volumen de KOH necesario para suministrar 0,021 6_4 moles es (0,021 6_4 mol)/(0,800 M) = 27,0_5 mL. El volumen total de KOH necesario para llevar el pH hasta 4,40 es 46,9_2 + 27,0_5 = 73,9_7 mL.

11.3 Ácidos y bases polipróticos

El tratamiento hecho con ácidos y bases dipróticos se puede extender a sistemas polipróticos. A modo de repaso, veamos los equilibrios que intervienen en un sistema triprótico.



$$H_3A \rightleftharpoons H_2A^- + H^+ \qquad K_{a1} = K_1$$
$$H_2A^- \rightleftharpoons HA^{2-} + H^+ \qquad K_{a2} = K_2$$
$$HA^{2-} \rightleftharpoons A^{3-} + H^+ \qquad K_{a3} = K_3$$
$$A^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HA^{2-} + OH^- \qquad K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a3}}$$
$$HA^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2A^- + OH^- \qquad K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a2}}$$
$$H_2A^- + H_2O \rightleftharpoons H_3A + OH^- \qquad K_{b3} = \frac{K_w}{K_{a1}}$$

Los sistemas tripróticos se tratan como sigue:

1. H_3A se trata como un ácido monoprótico, de $K_a = K_1$,
2. H_2A^- se trata como la forma intermedia de un ácido diprótico.

$$[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_1K_2F + K_1K_w}{K_1 + F}} \qquad \textbf{(11.13)}$$

Los valores de K de las ecuaciones 11.13 y 11.14 son los valores de K_a del ácido triprótico.

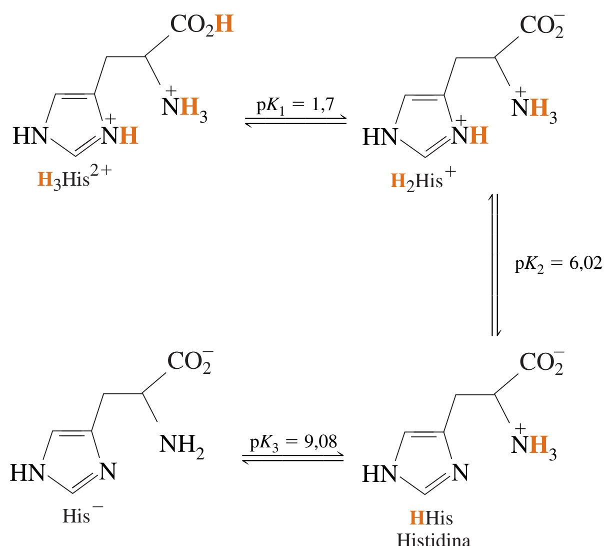
3. HA^{2-} también se trata como la forma intermedia de un ácido diprótico. Sin embargo, HA^{2-} está «entre» H_2A^- y A^{3-}, de manera que las constantes de equilibrio que hay que usar son K_2 y K_3, en lugar de K_1 y K_2,

$$[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_2K_3F + K_2K_w}{K_2 + F}} \qquad \textbf{(11.14)}$$

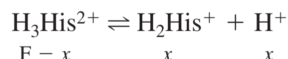
4. A^{3-} se trata como monobásico con $K_b = K_{b1} = K_w/K_{a3}$.

Ejemplo Un sistema triprótico

Hallar el pH de H_3His^{2+} 0,10 M, H_2His^+ 0,10 M, HHis 0,10 M e His^- 0,10 M, donde His es el aminoácido histidina.



SOLUCIÓN *H_3His^{2+} 0,10 M*: Tratando H_3His^{2+} como un ácido monoprótico se puede escribir



$$\frac{x^2}{F - x} = K_1 = 2 \times 10^{-2} \quad \Rightarrow \quad x = 3{,}5_8 \times 10^{-2}\ \mathrm{M} \quad \Rightarrow \quad \mathrm{pH} = 1{,}45$$

H_2His^+ 0,10 M: Usando la ecuación 11.13, resulta

$$[\mathrm{H}^+] = \sqrt{\frac{(2 \times 10^{-2})(9{,}5 \times 10^{-7})(0{,}10) + (2 \times 10^{-2})(1{,}0 \times 10^{-14})}{2 \times 10^{-2} + 0{,}10}}$$

$$= 1{,}2_6 \times 10^{-4}\ \mathrm{M} \quad \Rightarrow \quad \mathrm{pH} = 3{,}90$$

que es un resultado próximo a $\frac{1}{2}(\mathrm{p}K_1 + \mathrm{p}K_2) = 3{,}86$.

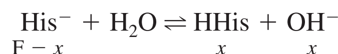
HHis 0,10 M: La ecuación 11.14 conduce a

$$[\mathrm{H}^+] = \sqrt{\frac{(9{,}5 \times 10^{-7})(8{,}3 \times 10^{-10})(0{,}10) + (9{,}5 \times 10^{-7})(1{,}0 \times 10^{-14})}{9{,}5 \times 10^{-7} + 0{,}10}}$$

$$= 2{,}8_1 \times 10^{-8}\ \mathrm{M} \quad \Rightarrow \quad \mathrm{pH} = 7{,}55$$

que coincide con $\frac{1}{2}(\mathrm{p}K_2 + \mathrm{p}K_3) = 7{,}55$.

His^- 0,10 M: Tratando a His^- como monobásico, se puede escribir



$$\frac{x^2}{F - x} = K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a3}} = 1{,}2 \times 10^{-5} \Rightarrow x = 1{,}0_9 \times 10^{-3}\ \mathrm{M}$$

$$\mathrm{pH} = -\log\left(\frac{K_w}{x}\right) = 11{,}04$$

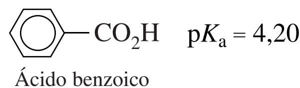
Las tres formas de ácidos y bases son:
- ácida
- básica
- intermedia (anfiprótica)

Hemos reducido los problemas de ácido-base a sólo tres tipos. Cuando se encuentre un ácido o una base, primero se debe decidir si se trata de una forma *ácida*, *básica* o *intermedia.* A continuación hay que hacer las operaciones aritméticas apropiadas para contestar a la pregunta formulada.

11.4 ¿Cuál es la especie predominante?

Un caso en que es preciso saber cuál es la especie predominante es cuando se diseña una separación cromatográfica o electroforética. Se deben usar diferentes estrategias para separar cationes, aniones y compuestos neutros.

Frecuentemente nos encontramos con el problema de identificar qué especie de ácido, base o intermedia es la predominante en unas condiciones dadas. Un ejemplo sencillo es «¿cuál es la especie predominante del ácido benzoico a pH 8?»



Ácido benzoico

A pH = $\mathrm{p}K_a$, $[\mathrm{A}^-] = [\mathrm{HA}]$ porque $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log\frac{[\mathrm{A}^-]}{[\mathrm{HA}]}$.

pH	Especie mayoritaria
$< \mathrm{p}K_a$	HA
$> \mathrm{p}K_a$	A^-

← Más ácido — pH — Más básico →

Forma predominante	HA	A^-

↑ $\mathrm{p}K_a$

El $\mathrm{p}K_a$ del ácido benzoico es 4,20. Eso significa que a pH 4,20 existe una mezcla 1:1 de ácido benzoico (HA) y ion benzoato (A^-). A pH = $\mathrm{p}K_a$ + 1 (= 5,20) el cociente $[\mathrm{A}^-]/[\mathrm{HA}]$ es 10:1. A pH = $\mathrm{p}K_a$ + 2 (= 6,20), el cociente $[\mathrm{A}^-]$ / [HA] es 100:1. A medida que aumenta el pH, también aumenta el cociente $[\mathrm{A}^-]$ / [HA].

En un sistema monoprótico, la especie básica, A^- es la forma predominante cuando pH > $\mathrm{p}K_a$. La forma ácida es la forma predominante cuando pH < $\mathrm{p}K_a$. La forma predominante del ácido benzoico a pH 8 es el anión benzoato $C_6H_5CO_2^-$.

Ejemplo Especie predominante: ¿Cuál es y en qué concentración se encuentra?

¿Cuál es la forma predominante del amoníaco a un pH de 7,00? ¿Qué fracción aproximada de amoniaco se encuentra en esa forma?

SOLUCIÓN En el apéndice G vemos que para el ion amonio (NH_4^+), pK_a = 9,24. Es el ácido conjugado del amoniaco (NH_3). A pH = 9,24, [NH_4^+] = [NH_3]. Por debajo de pH 9,24, [NH_4^+] es la forma predominante. Como pH = 7,00 está aproximadamente 2 unidades por debajo de pK_a, el cociente [NH_4^+] / [NH_3] será aproximadamente 100:1. Más del 99% se encuentra en la forma de NH_4^+.

Para sistemas polipróticos vale el mismo razonamiento pero hay varios valores de pK_a. Consideremos el ácido oxálico (H_2Ox), que tiene pK_1=1,25 y pK_2= 4,27. A pH = pK_1, [H_2Ox] = [HOx^-]. A pH = pK_2, [HOx^-] = [Ox^{2-}]. El diagrama que hay al margen muestra la especie mayoritaria en cada intervalo de pH.

pH	Especie mayoritaria
pH < pK_1	H_2A
pK_1 < pH < pK_2	HA^-
pH > pK_2	A^{2-}

← Más ácido	pH	Más básico →
H_2A	HA^-	A^{2-}

↑ pK_1 ↑ pK_2

Ejemplo Especie predominante en un sistema poliprótico

El aminoácido arginina tiene las siguientes formas:

H_3Arg^{2+} (NH$_3^+$ ← α; Sustituyente → NH$_2^+$): CO_2H–CH(NH_3^+)–$CH_2CH_2CH_2NHC(=NH_2^+)NH_2$ $\underset{}{\overset{pK_1 = 1,82}{\rightleftharpoons}}$ H_2Arg^+: CO_2^-–CH(NH_3^+)–$CH_2CH_2CH_2NHC(=NH_2^+)NH_2$ $\overset{pK_2 = 8,99}{\rightleftharpoons}$

HArg (Arginina): CO_2^-–CH(NH_2)–$CH_2CH_2CH_2NHC(=NH_2^+)NH_2$ $\overset{pK_3 = 12,48}{\rightleftharpoons}$ Arg^-: CO_2^-–CH(NH_2)–$CH_2CH_2CH_2NHC(=NH)NH_2$

En el apéndice G se puede ver que el grupo α-amonio (a la izquierda) es más ácido que el sustituyente (a la derecha). ¿Cuál es la forma predominante de arginina a pH 10,0? ¿Qué fracción aproximada hay de esa forma? ¿Cuál es la siguiente forma más abundante a este pH?

SOLUCIÓN Sabemos que a pH = pK_2 = 8,99, [H_2Arg^+] = [HArg]. A pH = pK_3 =12,48, [HArg] = [Arg^-]. A pH = 10,0, la especie mayoritaria es HArg. Ya que el pH 10,0 está aproximadamente a una unidad por encima de pK_2, se puede decir que [HArg] / [H_2Arg^+] ≈ 10:1. Es decir, aproximadamente, el 90% de la arginina está en su forma HArg. La segunda especie más importante es H_2Arg^+, que constituye alrededor del 10% de la arginina.

Ejemplo Más sobre sistemas polipróticos

En el intervalo de pH 1,82 a 8,99, H_2Arg^+ es la forma predominante de arginina. ¿Cuál es la segunda especie más importante a pH 6,0? ¿Y a pH 5,0?

SOLUCIÓN Sabemos que el pH de la especie pura intermedia (anfiprótica), H_2Arg^+, es

$$\text{pH de } H_2Arg^+ \approx \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = 5,40$$

Por encima de pH 5,40 (y por debajo de pH = pK_2), es de esperar que HArg, la base conjugada de H_2Arg^+, sea la segunda especie en importancia. Por debajo de pH 5,40 (y por encima de pH = pK_1), anticipamos que H_3Arg^{2+} será la segunda especie en importancia.

Retroceder y leer el ejemplo «Preparación de un tampón de un sistema diprótico» de la página 212. Mirar si tiene más sentido ahora.

La figura 11.1 resume lo que se puede decir de un sistema triprótico. Se determina la especie predominante comparando el pH de la disolución con los valores de pK_a.

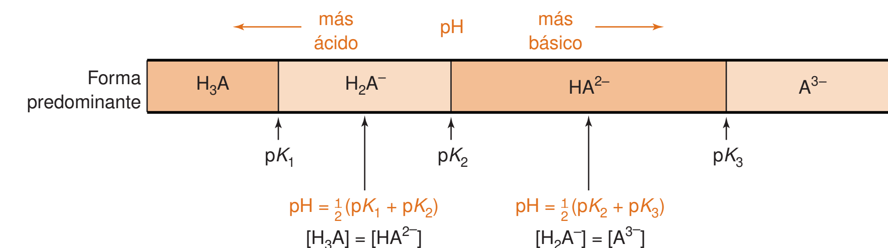


Figura 11.1 Forma molecular predominante de un sistema triprótico (H_3A) en varios intervalos de pH.

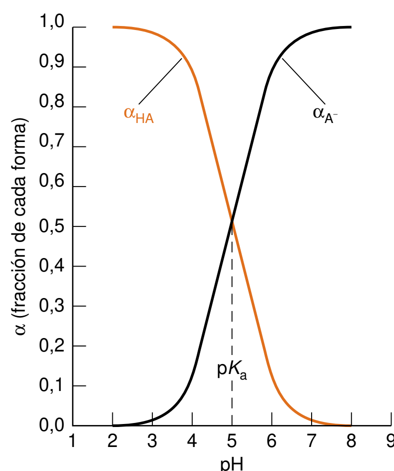


Figura 11.2 Diagrama de composición en fracciones molares de un sistema monoprótico con pK_a = 5,00. Por debajo de pH 5, HA es la forma predominante, mientras que por encima de pH 5 predomina A^-.

11.5 Composición en fracciones molares

Se pueden deducir ecuaciones que permiten calcular la fracción de cada especie ácida o básica a un pH dado. Estas ecuaciones serán útiles en las valoraciones ácido-base y con EDTA, así como para los equilibrios electroquímicos.

Sistemas monopróticos

Para hallar las ecuaciones que expresen la fracción de cada una de las formas (HA y A^-) un ácido en función del pH, basta combinar la constante de equilibrio con el balance de masas. Consideremos un ácido de concentración formal F:



$$HA \underset{}{\overset{K_a}{\rightleftharpoons}} H^+ + A^- \qquad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$\text{Balance de masas:} \quad F = [HA] + [A^-]$$

Reordenando el balance de masas en la forma $[A^-] = F - [HA]$, e introduciéndola en la constante de equilibrio, resulta

$$K_a = \frac{[H^+](F - [HA])}{[HA]}$$

o despejando

$$[HA] = \frac{[H^+]F}{[H^+] + K_a} \qquad \textbf{(11.15)}$$

La *fracción* de moléculas en la forma HA se designa como $\boldsymbol{\alpha_{HA}}$.

$$\alpha_{HA} = \frac{[HA]}{[HA] + [A^-]} = \frac{[HA]}{F} \qquad \textbf{(11.16)}$$

Dividiendo la ecuación 11.15 por F se obtiene

$$\textit{Fracción en la forma HA:} \quad \alpha_{HA} = \frac{[HA]}{F} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} \qquad \textbf{(11.17)}$$

De forma semejante, la fracción en la forma A^-, que se designa $\boldsymbol{\alpha_{A^-}}$, es:

$$\textit{Fracción en forma } A^- \quad \alpha_{A^-} = \frac{[A^-]}{F} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a} \qquad \textbf{(11.18)}$$

α_{HA} = fracción de la especie en la forma HA
α_{A^-} = fracción de la especie en la forma A^-

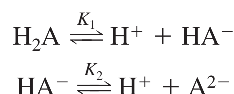
$$\alpha_{HA} + \alpha_{A^-} = 1$$

La figura 11.2 representa α_{HA} y α_{A^-} para un sistema de pK_a = 5,00. A pH bajos, casi todo el ácido se encuentra en la forma HA. A pH altos, casi todo está en la forma A^-.

La fracción indicada aquí como α_{A^-} es igual a lo que antes hemos llamado fracción de disociación (α).

Sistemas dipróticos

La deducción de las ecuaciones de la composición fraccional de un sistema poliprótico sigue la misma pauta usada para un sistema monoprótico.



$$H_2A \overset{K_1}{\rightleftharpoons} H^+ + HA^-$$
$$HA^- \overset{K_2}{\rightleftharpoons} H^+ + A^{2-}$$

$$K_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]} \quad \Rightarrow \quad [HA^-] = [H_2A]\frac{K_1}{[H^+]}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]} \quad \Rightarrow \quad [A^{2-}] = [HA^-]\frac{K_2}{[H^+]} = [H_2A]\frac{K_1K_2}{[H^+]^2}$$

Expresar $[HA^-]$ en términos de $[H_2A]$ a partir de la ecuación anterior y obtener así el resultado final.

$$\text{Balance de masas: } F = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

$$F = [H_2A] + \frac{K_1}{[H^+]}[H_2A] + \frac{K_1K_2}{[H^+]^2}[H_2A]$$

$$F = [H_2A]\left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1K_2}{[H^+]^2}\right)$$

Para un sistema diprótico, designamos la fracción en la forma H_2A como $\boldsymbol{\alpha_{H_2A}}$, la fracción en la forma HA^- como $\boldsymbol{\alpha_{HA^-}}$ y la fracción en la forma A^{2-} como $\boldsymbol{\alpha_{A^{2-}}}$. A partir de la definición de α_{H_2A} podemos escribir

α_{H_2A} = fracción de la especie en forma de H_2A
α_{HA^-} = fracción de la especie en forma de HA^-
$\alpha_{A^{2-}}$ = fracción de la especie en forma de A^{2-}

$$\alpha_{H_2A} + \alpha_{HA^-} + \alpha_{A^{2-}} = 1$$

Fracción en forma de H_2A: $$\alpha_{H_2A} = \frac{[H_2A]}{F} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} \quad \textbf{(11.19)}$$

Análogamente, podemos deducir las siguientes ecuaciones:

Fracción en forma de HA^-: $$\alpha_{HA^-} = \frac{[HA^-]}{F} = \frac{K_1[H^+]}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} \quad \textbf{(11.20)}$$

Fracción en forma de A^{2-}: $$\alpha_{A^{2-}} = \frac{[A^{2-}]}{F} = \frac{K_1K_2}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} \quad \textbf{(11.21)}$$

La forma general de α para un ácido poliprótico H_nA es

$$\alpha_{H_nA} = \frac{[H^+]^n}{D}$$

$$\alpha_{H_{n-1}A} = \frac{K_1[H^+]^{n-1}}{D}$$

$$\alpha_{H_{n-j}A} = \frac{K_1K_2 \cdots K_j[H^+]^{n-j}}{D}$$

donde $D = [H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1K_2[H^+]^{n-2} + \ldots + K_1K_2K_3 \ldots K_n$

La figura 11.3 representa las fracciones α_{H_2A}, α_{HA^-} y $\alpha_{A^{2-}}$ para el ácido fumárico, cuyos dos pK_a distan entre sí sólo 1,5 unidades. El valor de α_{HA^-} llega sólo, como máximo, a 0,72, porque los dos valores de pK son muy próximos. Hay una cantidad sustancial de H_2A y A^{2-} en el intervalo $pK_1 < pH < pK_2$.

Las ecuaciones 11.19 hasta 11.21 se aplican exactamente igual al sistema B, BH^+ y BH_2^{2+}, que se obtienen al disolver la base B en agua. La fracción α_{H_2A} se aplica a la forma ácida BH_2^{2+}. Análogamente, α_{HA^-} se aplica a BH^+, y $\alpha_{A^{2-}}$ se aplica a B. Las constantes K_1 y K_2 son las constantes de disociación *ácida* de BH_2^{2+} ($K_1 = K_w/K_{b2}$ y $K_2 = K_w/K_{b1}$).

Cómo aplicar las ecuaciones de composición de fracciones molares a bases.

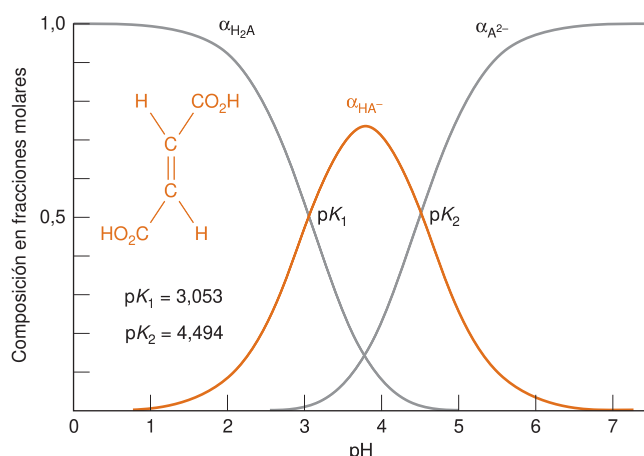
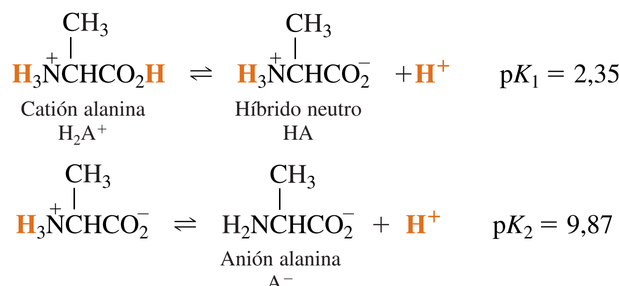


Figura 11.3 Diagrama de composición en fracciones molares del ácido fumárico (ácido *trans*-butenodioico). A pH bajos, H_2A es la forma predominante. A pH intermedios, predomina HA^-; y a pH altos, predomina A^{2-}. Puesto que pK_1 y pK_2 no son muy distintos, la fracción de HA^- no llega a valer nunca la unidad.

11.6 Punto isoeléctrico e isoiónico

Los bioquímicos a menudo hablan del pH isoeléctrico y del pH isoiónico de moléculas polipróticas, como las proteínas. Estos conceptos se pueden entender en términos de un sencillo sistema diprótico, como el aminoácido alanina.



pH isoiónico es el pH de un ácido poliprótico puro neutro.

El **punto isoiónico** (o pH isoiónico) es el pH que se obtiene cuando se disuelve en agua el ácido puro y neutro poliprótico HA (el híbrido neutro). Los únicos iones son H_2A^+, A^-, H^+ y OH^-. La mayoría de la alanina se encuentra en la forma HA, y las concentraciones de H_2A^+ y A^- *no* son iguales.

pH isoeléctrico es el pH al que la carga media del ácido poliprótico es 0.

El **punto isoeléctrico** (o pH isoeléctrico) es el pH al cual el *promedio* de cargas del ácido poliprótico es 0. La mayoría de las moléculas están en la forma no cargada HA, y las concentraciones de H_2A^+ y A^- *son* iguales. Siempre hay algo de H_2A^+ y algo de A^- en equilibrio con HA.

Cuando la alanina se disuelve en agua, el pH de la disolución, por definición, es el pH *isoiónico*, puesto que la alanina, (HA) es la forma intermedia de un ácido diprótico (H_2A^+), $[H^+]$ viene dado por

La alanina es la forma intermedia de un ácido diprótico, de modo que usamos la ecuación 11.11 para hallar el pH.

$$\textit{Punto isoiónico:} \quad [H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2F + K_1K_w}{K_1 + F}} \qquad \textbf{(11.22)}$$

donde F es la concentración formal de la alanina. Para una concentración de alanina 0,10 M, el pH isoiónico hallado es

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2(0.10) + K_1K_w}{K_1 + (0,10)}} = 7,6 \times 10^{-7}\,\text{M} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 6,12$$

A partir de $[H^+]$, K_1 y K_2, se podría calcular $[H_2A^+] = 1,70 \times 10^{-5}$ M y $[A^-] = 1,77 \times 10^{-5}$ M para la alanina pura en agua (la disolución *isoiónica*). Existe un ligero exceso de A^- porque HA es un poco más fuerte como ácido que como base. Se disocia para dar A^- un poco más de lo que reacciona con agua para dar H_2A^+.

El punto isoeléctrico es el pH al cual las concentraciones de H_2A^+ y A^- son iguales, y, por consiguiente, la carga media de la alanina es 0. Para pasar de la disolución *isoiónica* (HA puro en agua) a la disolución isoeléctrica, se puede añadir la cantidad suficiente de un ácido fuerte para reducir la concentración de A^- y aumentar la concentración de H_2A^+ hasta que sean iguales. La adición de un ácido disminuye necesariamente el pH. Para la alanina, el pH isoeléctrico debe ser inferior al pH isoiónico.

El pH isoeléctrico se calcula escribiendo primero las expresiones de las concentraciones de H_2A^+ y de A^-:

$$[H_2A^+] = \frac{[HA][H^+]}{K_1} \qquad\qquad [A^-] = \frac{K_2[HA]}{[H^+]}$$

Haciendo $[H_2A^+] = [A^-]$, se obtiene

$$\frac{[HA][H^+]}{K_1} = \frac{K_2[HA]}{[H^+]} \quad \Rightarrow \quad [H^+] = \sqrt{K_1K_2}$$

que conduce a

El punto isoeléctrico es la semisuma de los dos pK_a «que encuadran» a la especie intermedia neutra.

$$\textit{Punto isoeléctrico:} \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_2) \qquad \textbf{(11.23)}$$

Para un aminoácido diprótico, el pH isoeléctrico es el punto medio entre los dos valores de pK. El pH isoeléctrico de la alanina es $\frac{1}{2}(2,35 + 9,87) = 6,11$.

Los puntos isoeléctrico e isoiónico de un ácido poliprótico tienen valores similares. En el pH isoeléctrico, la carga media de la molécula es 0; así $[H_2A^+] = [A^-]$ y pH $= \frac{1}{2}(\text{p}K_1+\text{p}K_2)$. En el punto isoiónico, el pH viene dado por la ecuación 11.22, y $[H_2A^+]$ no es exactamente igual a $[A^-]$.

Para una proteína, el pH *isoiónico* es el pH de una disolución que contiene la proteína pura, sin ningún otro ion, fuera de H^+ y OH^-. Las proteínas normalmente se aíslan en forma cargada junto con varios contraiones (como Na^+, NH_4^+ o Cl^-). Cuando una proteína en esas condiciones se somete a una *diálisis* intensa (demostración 27-1) frente a agua pura, el pH en el compartimiento de la proteína se acerca al punto isoiónico si los contraiones pueden pasar libremente a través de la membrana de diálisis semipermeable que retiene a la proteína. El punto *isoeléctrico* es el pH al cual la proteína tiene una carga neta 0. El recuadro 11.2 nos explica cómo se pueden separar proteínas basándose en sus diferentes puntos isoeléctricos.

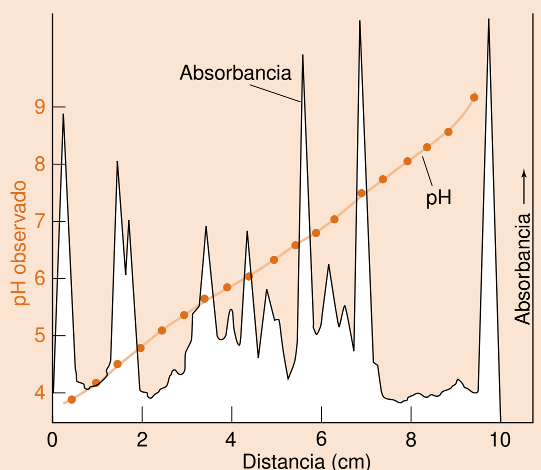
Recuadro 11.2 Enfoque isoeléctrico

En el *punto isoeléctrico*, la carga media de todas las formas de una proteína es 0. Por tanto, cuando una proteína se encuentra en su pH isoeléctrico no migra en un campo eléctrico. Este efecto es el fundamento de una técnica sensible de separación de proteínas, llamada **enfoque isoelétrico**. Se somete una mezcla de proteínas a un fuerte campo eléctrico en un medio diseñado específicamente para tener un gradiente de pH. Las moléculas cargadas positivamente se mueven hacia el polo negativo, y las moléculas cargadas negativamente hacia el polo positivo. Cada proteína migra hasta que alcanza el punto en donde el pH es igual a su pH isoeléctrico. En este punto, la proteína no tiene carga neta y queda inmóvil. Así, cada proteína de una mezcla se localiza (se enfoca) en una pequeña región, que se encuentra a su pH isoeléctrico.

En la figura adjunta se representa un ejemplo de enfoque isoeléctrico. Se aplica en un gel de poliacrilamida una muestra que contiene siete proteínas (junto con algunas impurezas). El gel contiene una mezcla de compuestos polipróticos llamados *anfolitos*. Los dos extremos del gel se ponen en contacto con una disolución conductora, y se aplica una diferencia de potencial de varios centenares de voltios a lo largo del gel. Los anfolitos migran hasta que forman un gradiente de pH estable (que va desde aproximadamente pH 3 en un extremo del gel hasta pH 10 en el otro).[2] Las proteínas migran hasta que alcanzan las regiones de su pH isoeléctrico (llamado pI), en donde dejan de tener carga neta, y dejan de migrar. (Si una molécula se difunde fuera de su región isoeléctrica, se vuelve a cargar, e inmediatamente migra en sentido contrario a su zona isoeléctrica.) Cuando las proteínas dejan de migrar, se interrumpe el campo eléctrico, se precipitan las proteínas en el lugar donde están y se tiñen con un colorante para hacerlas visibles.

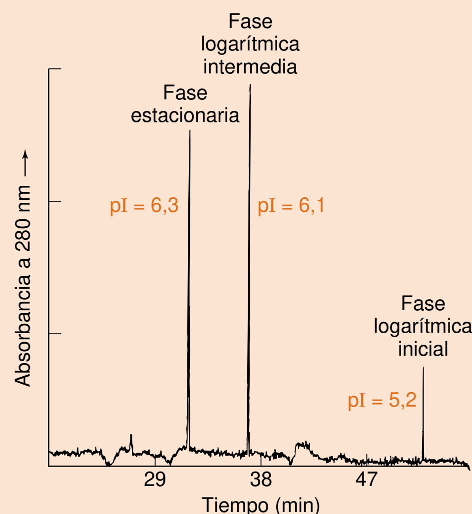
En el gráfico se muestra un gel teñido con un colorante. Un espectrofotómetro barre los picos del colorante, como se muestra en el gráfico, y se traza al mismo tiempo un perfil del pH medido. Cada banda oscura de proteína teñida da un pico de absorbancia. El instrumento que mide la absorbancia en función de su posición a lo largo del gel se llama *densitómetro*.

La figura de la derecha muestra la separación de células enteras de levadura en tres estadios diferentes de crecimiento (denominados fase logarítmica inicial, fase logarítmica intermedia y fase estacionaria) por enfoque isoeléctrico dentro de un tubo capilar. Las superficies de la célula cambian sus propiedades ácido-base (y por consiguiente, el pI) durante el crecimiento de la colonia.





Enfoque isoeléctrico de una mezcla de proteínas: 1, inhibidor de tripsina de soja; 2, β-lactoglobulina A;3, β-lactoblobulina B; 4, ovotransferrina; 5, mioglobina de caballo; 6, mioglobina de ballena; y 7, citocromo *c*. [Cortesía de BioRad Laboratories, Richmond, CA.]



Enfoque isoeléctrico capilar de células enteras de levadura captado en tres estadios diferentes del crecimiento de una colonia. Después de enfocar las células en su punto isoeléctrico se eleva el extremo de entrada del capilar, y el líquido que sale del de él pasa por un detector ultravioleta, originando los tres picos que se observan. La abscisa es el tiempo requerido para que las bandas lleguen al detector. [Tomado de R. SHEN, S. J. BERGER y R. D. SMITH, «Capillary Isoelectric Focusing of Yeast Cells», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 4603.]

Términos importantes

Ácidos y bases dipróticos
Ácidos y bases polipróticos
Aminoácido
Enfoque isoeléctrico
Hidrólisis
Molécula anfiprótica
Ion híbrido (zwitterion)
Punto isoeléctrico
Punto isoiónico

Resumen

Los ácidos y bases dipróticos se pueden presentar en tres formas:

1. La forma totalmente ácida H_2A, se comporta como un ácido monoprótico, $H_2A \rightleftharpoons [HA^-] + [H^+]$, en cuyo caso se resuelve la ecuación $K_{a1} = x^2/(F - x)$, donde $[H^+] = [HA^-] = x$, y $[H_2A] = F - x$. Una vez hallados $[HA^-]$ y $[H^+]$, $[A^{2-}]$ se puede hallar a partir del equilibrio K_{a2}.
2. La forma totalmente básica, A^{2-}, se comporta como una base, $A^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HA^- + OH^-$, en cuyo caso se resuelve la ecuación $K_{b1} = x^2/(F - x)$, donde $[OH^-] = [HA^-] = x$, y $[A^{2-}] = F - x$. Una vez halladas estas concentraciones, se puede hallar $[H_2A]$ a partir de las constantes K_{a1} o K_{b2}.
3. La forma intermedia (anfiprótica), HA^-, es a la vez un ácido y una base. Su pH viene dado por

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2F + K_1K_w}{K_1 + F}}$$

donde K_1 y K_2 son las constantes de disociación ácida para H_2A y F es la concentración formal de la especie intermedia. En la mayoría de los casos esta ecuación se reduce a la forma $pH \approx \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$, que es independiente de la concentración.

En los sistemas tripróticos, hay dos formas intermedias. El pH de cada una de ellas se halla mediante una ecuación análoga a la de la forma intermedia de un sistema diprótico. Los sistemas tripróticos también tienen una forma completamente ácida y una forma completamente básica, que se pueden tratar como monopróticas para calcular el pH. Para tampones polipróticos, se escribe la ecuación apropiada de Henderson-Hasselbalch utilizando las dos principales especies del sistema. El pK que figura en esta ecuación es el del ácido que hay en el denominador del término logarítmico.

La especie predominante de un sistema monoprótico o poliprótico se halla comparando el pH con los diferentes valores de pK_a. Para un $pH < pK_1$, la forma predominante es la especie totalmente protonada, H_nA. Para $pK_1 < pH < pK_2$, la especie predominante es $H_{n-1}A^-$; y a cada valor sucesivo de pK, predomina la siguiente especie desprotonada. Finalmente, a valores de pH superiores al mayor pK, la especie predominante es la forma totalmente básica (A^{n-}). La composición en fracciones molares de una disolución se expresa por α, dada en las ecuaciones 11.17 y 11.18 para un sistema monoprótico, y en las ecuaciones 11.19 a 11.21 para un sistema diprótico.

El pH isoeléctrico de un compuesto poliprótico es el pH al cual el promedio de cargas de todas las especies es 0. Para un aminoácido diprótico cuya forma anfiprótica es neutra, el pH isoeléctrico viene dado por $pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$. El pH isoiónico de una especie poliprótica es el pH de una disolución que contiene sólo los iones que proceden de la especie poliprótica neutra y del agua. Para un aminoácido diprótico cuya forma anfiprótica es neutra, el pH isoeléctrico calculado es $[H^+] = \sqrt{(K_1K_2F + K_1K_w) / (K_1 + F)}$, donde F es la concentración formal del aminoácido.

Ejercicios

11.A. Hallar el pH y las concentraciones de H_2SO_3, HSO_3^- y SO_3^{2-} en las siguientes disoluciones: ***a)*** H_2SO_3 0,050 M; ***b)*** $NaHSO_3$ 0,050 M; ***c)*** Na_2SO_3 0,050 M.

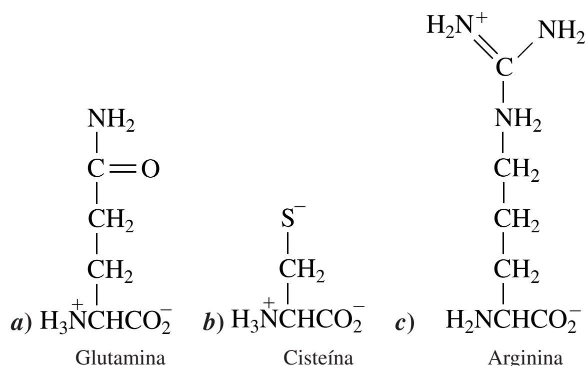
11.B. ***a)*** ¿Cuántos gramos de $NaHCO_3$ (MF 84,007) se deben añadir a 4,00 g de K_2CO_3 (MF 138,206) en 500 mL de agua para dar un pH de 10,80?

b) ¿Cuál será el pH si se añaden a la disolución de ***a*** 100 mL de HCl 0,100 M?

c) ¿Cuántos mL de HNO_3 0,320 M se deben añadir a 4,00 g de K_2CO_3 en 250 mL para dar un pH de 10,00?

11.C. ¿Cuántos mL de KOH 0,800 M se deben añadir a 3,38 g de ácido oxálico ($H_2C_2O_4$ MF 90,35) para obtener un pH de 2,40 cuando se diluyen a 500 mL?

11.D. Calcular el pH de una disolución 0,010 M de cada uno de los aminoácidos siguientes:



11.E. ***a)*** Escribir la estructura de la forma predominante del 1,3-dihidroxibenceno a pH 9,00 y a pH 11,00.

b) ¿Cuál es la segunda especie predominante a cada uno de esos pH?

c) Calcular el porcentaje de la forma mayoritaria en cada uno de esos pH.

11.F. Escribir las estructuras de las formas predominantes del ácido glutámico y de la tirosina a pH 9,0 y pH 10,0. ¿Cuál es la segunda especie predominante a cada uno de estos pH?

11.G. Calcular el pH isoiónico de lisina 0,010 M.

11.H. La lisina neutra se puede escribir como HL. Las otras formas de lisina son H_3L^{2+}, H_2L^+ y L^-. El punto isoeléctrico es el pH al cual la carga *media* de la lisina es 0. Por consiguiente, en el punto isoeléctrico $2[H_3L^{2+}] + [H_2L^+] = [L^-]$. Usar esta condición para calcular el pH isoeléctrico de la lisina.

Problemas

Ácidos y bases dipróticos

11.1. Consideremos HA^-, la forma intermedia de un ácido diprótico. Para esta especie, K_a vale 10^{-4} y K_b 10^{-8}. Sin embargo, las reacciones correspondientes a esas dos constantes, K_a y K_b, transcurren prácticamente en el mismo grado cuando se disuelve en agua NaHA. Explicarlo.

11.2. Escribir la estructura general de un aminoácido. ¿Por qué algunos aminoácidos de la tabla 11.1 tienen dos valores de pK, y algunos tres?

11.3. Escribir las reacciones químicas que corresponden a las constantes de equilibrio K_{b1} y K_{b2} del aminoácido prolina. Hallar los valores de K_{b1} y K_{b2}.

11.4. Considerar el ácido diprótico H_2A de $K_1 = 1{,}00 \times 10^{-4}$ y $K_2 = 1{,}00 \times 10^{-8}$. Hallar el pH y las concentraciones de H_2A, HA^- y A^{2-} de: ***a)*** H_2A 0,100 M; ***b)*** NaHA 0,100 M; ***c)*** Na_2A 0,100 M.

11.5. Si al ácido malónico, $CH_2(CO_2H)_2$, lo designamos abreviadamente como H_2M, hallar al pH y las concentraciones de H_2M, HM^- y M^{2-} en: ***a)*** H_2M 0,100 M; ***b)*** NaHM 0,100 M; ***c)*** Na_2M 0,100 M.

11.6. Calcular el pH de una disolución de piperacina 0,300 M. Calcular la concentración de cada una de las formas de la piperacina en esta disolución.

11.7. Usar el método del recuadro 11.1 para calcular las concentraciones de H^+, H_2A, HA^- y A^{2-} de una disolución de oxalato monosódico, NaHA, 0,001 00 M.

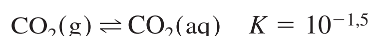
11.8. Calcular exactamente el pH de una disolución de la forma intermedia de un ácido diprótico, teniendo en cuenta actividades.

a) Deducir la ecuación 11.11 para una disolución de ftalato ácido de potasio (K^+HP^-, del que se habla en el ejemplo que sigue a la ecuación 11.12). No despreciar los coeficientes de actividad en esta deducción.

b) Calcular el pH de una disolución KHP 0,050 M, usando los resultados del apartado ***a.*** Suponer que los tamaños de los iones HP^- y P^{2-}son 600 pm.

11.9. *Forma intermedia de un ácido diprótico.* Usar el método descrito en el recuadro 11.1 para hallar el pH y la concentración de HA^- en una disolución de una sal anfiprótica Na^+HA^- 0,01 F, derivada del ácido diprótico H_2A, de p$K_1 = 4$ y de ***a)*** p$K_2 = 8$ ó ***b)*** p$K_2 = 5$.

11.10. *Equilibrio heterogéneo*. El CO_2 se disuelve en agua para dar «ácido carbónico» (que mayoritariamente es CO_2 disuelto, tal y como se explica en el recuadro 6.4).



$$CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(aq) \quad K = 10^{-1{,}5}$$

(La constante de equilibrio se conoce como la *Constante de la ley de Henry* para el dióxido de carbono, porque la ley de Henry establece que la solubilidad de un gas en un líquido es proporcional a la presión del gas.) Las constantes de disociación ácida que se en encuentran en el apéndice G para el «ácido carbónico» se aplican a $CO_2(aq)$. Dado que P_{CO_2} en la atmósfera es de $10^{-3{,}4}$ atm, hallar el pH del agua en equilibrio con la atmósfera.

Tampones dipróticos

11.11. ¿Cuántos gramos de Na_2CO_3 (MF 105,99) se deben añadir a 5,00 g de $NaHCO_3$ (MF 84,01) para producir 100 mL de tampón de pH 10,00?

11.12. ¿Cuántos mL de NaOH 0,202 M se deben añadir a 25,0 mL de ácido salicílico 0,023 3 M (2-hidroxibenzoico, MF 138,12) para ajustar el pH a 3,50?

11.13. Describir cómo se prepararía exactamente 100 mL de un tampón de picolinato 0,100 M de pH 5,50. Los materiales posibles de punto de partida son ácido puro picolínico (piridín-2-carboxílico, MF 123,11), HCl 1,0 M y NaOH 1,0 M. ¿Cuántos mL de HCl o de NaOH se requerirían aproximadamente?

11.14. ¿Cuántos gramos de Na_2SO_4 (MF 142,04) y de ácido sulfúrico (MF 98,08) se deben mezclar para obtener 1,00 L de tampón de pH 2,80, y una concentración total de azufre ($= SO_4^{2-} + HSO_4^- + H_2SO_4$) 0,200 M?

Ácidos y bases polipróticos

11.15. El fosfato, en una concentración 0,01 M, es uno de los principales tampones del plasma sanguíneo, cuyo pH es 7,45. ¿Sería útil el fosfato si el pH del plasma fuera 8,5?

11.16. Partiendo de la especie totalmente protonada, escribir las reacciones de disociación ácida escalonada de los aminoácidos ácido glutámico y tirosina. Asegurarse de que se eliminan los protones en el orden correcto. ¿Qué especies son las moléculas neutras que llamamos ácido glutámico y tirosina?

11.17. ***a)*** Calcular el cociente $[H_3PO_4]/[H_2PO_4^-]$ en una disolución de KH_2PO_4 0,050 0 M.

b) Hallar el mismo cociente para una disolución K_2HPO_4 0,050 0 M.

11.18. ***a)*** ¿Qué par de los siguientes compuestos se deberían mezclar para obtener un tampón de pH 7,45: H_3PO_4 (MF 98,00), NaH_2PO_4 (MF 119,98), Na_2HPO_4 (MF 141,96) Na_3PO_4 (MF 163,94)?

b) Si se quiere preparar 1,00 L de tampón con una concentración total de fosfato 0,050 0 M, ¿cuántos gramos del par de compuestos seleccionados se habrían de mezclar?

c*)** Si se hiciera como se ha calculado en ***b, no se obtendría un pH exactamente igual a 7,45. Explicar cómo se prepararía realmente este tampón en el laboratorio.

11.19. Hallar el pH y la concentración de cada una de las especies de lisina en una disolución de lisina·HCl, monohidrocloruro de lisina, 0,010 0 M.

11.20. ¿Cuántos mL de KOH 1,00 M se deben añadir a 100 mL de una disolución que contiene 10,0 gramos de hidrocloruro de histidina (His·HCl, MF 191,62) para obtener un pH de 9,30?

11.21. ***a*)** Usando coeficientes de actividad correctamente, calcular el pH de una disolución que contiene HC^{2-}:C^{3-} en relación molar 2,00:1,00, donde H_3C es ácido cítrico. Suponer que la fuerza iónica es 0,010 M.
***b*)** ¿Cuál será el pH si la fuerza iónica aumenta a 0,10 M y la relación molar HC^{2-}:C^{3-} se mantiene constante?

¿Cuál es la especie predominante?

11.22. El ácido HA tiene un $pK_a = 7,00$.
***a*)** ¿Cuál es la especie predominante a pH 6,00, HA ó A^-?
***b*)** ¿Cuál es la especie predominante a pH 8,00?
***c*)** ¿Cuál es el cociente $[A^-]$ / [HA] a pH 7,00? ¿Y a pH 6,00?

11.23. El ácido diprótico H_2A tiene $pK_1 = 4,00$ y $pK_2 = 8,00$.
***a*)** ¿A qué pH $[H_2A] = [HA^-]$?
***b*)** ¿A qué pH $[HA^-] = [A^{2-}]$?
***c*)** ¿Cuál es la especie predominante a pH 2,00: H_2A, HA^- o A^{2-}?
***d*)** ¿Cuál es la especie predominante a pH 6,00?
***e*)** ¿Cuál es la especie predominante a pH 10,00?

11.24. La base B tiene un $pK_b = 5,00$.
***a*)** ¿Cuál es el valor de pK_a del ácido BH^+?
***b*)** ¿A qué pH $[BH^+] = [B]$?
***c*)** ¿Cuál es la especie predominante a pH 7,00: B o BH^+?
***d*)** ¿Qué vale el cociente [B] / $[BH^+]$ a pH 12,00?

11.25. Escribir la estructura de la forma predominante del piridoxal-5-fosfato a pH 7,00.

Ecuaciones de composición en fracciones molares

11.26. El ácido HA tiene un $pK_a = 4,00$. Usar las ecuaciones 11.17 y 11.18 para hallar la fracción en la forma HA y la fracción en la forma A^- a pH 5,00. ¿Concuerda este resultado con lo que se espera del cociente $[A^-]$/[HA] a pH 5,00?

11.27. Un compuesto dibásico, B, tiene $pK_{b1} = 4,00$ y $pK_{b2} = 6,00$. Hallar la fracción de la forma BH_2^{2+} a pH 7,00, usando la ecuación 11.19. Fijarse que K_1 y K_2 en la ecuación 11.19 son las constantes de disociación ácida de BH_2^{2+} ($K_1 = K_w/K_{b2}$ y $K_2 = K_w/K_{b1}$).

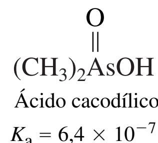
11.28. ¿Qué fracción de etano 1,2-ditiol hay de cada una de sus formas (H_2A, HA^-, A^{2-}) a pH 8,00? ¿Y a pH 10,00?

11.29. Calcular α_{H_2A}, α_{HA^-} y $\alpha_{A^{2-}}$ para el ácido *cis*-butenodioico a pH 1,00, 1,91, 6,00, 6,33 y 10,00.

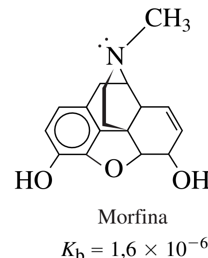
11.30. ***a*)** Deducir ecuaciones de α_{H_3A}, $\alpha_{H_2A^-}$, $\alpha_{HA^{2-}}$ y $\alpha_{A^{3-}}$ para un sistema triprótico.
***b*)** Calcular los valores de estas fracciones para el ácido fosfórico a pH 7,00.

11.31. Una disolución que contiene ácido acético, ácido oxálico, amoniaco y piridina tiene un pH de 9,00. ¿Qué fracción de amoniaco está protonada?

11.32. Se prepara una disolución a partir de 10 mL de ácido cacodílico 0,100 M y 10,0 mL de NaOH 0,080 0 M. A esta mezcla se añade 1,00 mL de morfina $1,27 \times 10^{-6}$ M. Llamando B a la morfina, calcular la fracción de morfina presente en forma de BH^+



Ácido cacodílico
$K_a = 6,4 \times 10^{-7}$



Morfina
$K_b = 1,6 \times 10^{-6}$

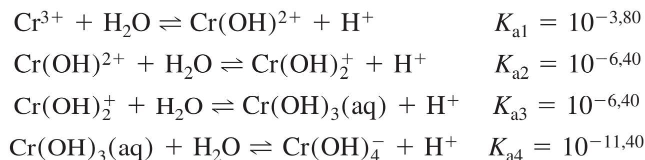
11.33. *Composición en fracciones molares de un sistema diprótico*. Crear una hoja de cálculo que use las ecuaciones 11.19 a 11.21 para calcular las tres curvas de la figura 11.3. Usar un programa gráfico para representar estas tres curvas.

11.34. *Composición en fracciones molares de un sistema triprótico.* Para un sistema triprótico, las ecuaciones de composición en fracciones molares son

$$\alpha_{H_3A} = \frac{[H^+]^3}{D} \qquad \alpha_{HA^{2-}} = \frac{K_1K_2[H^+]}{D}$$
$$\alpha_{H_2A^-} = \frac{K_1[H^+]^2}{D} \qquad \alpha_{A^{3-}} = \frac{K_1K_2K_3}{D}$$

donde $D = [H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3$. Usar estas ecuaciones para crear un diagrama de composición semejante al de la figura 11.3, para el aminoácido tirosina. ¿Cuál es la fracción de cada una de las especies a pH 10,00?

11.35. *Composición en fracciones molares de un ácido tetraprótico.* Preparar un diagrama de composición en fracciones molares, análogo al de la figura 11.3 para el sistema tetraprótico de la hidrólisis del Cr^{3+}:


$$Cr^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)^{2+} + H^+ \qquad K_{a1} = 10^{-3,80}$$
$$Cr(OH)^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)_2^+ + H^+ \qquad K_{a2} = 10^{-6,40}$$
$$Cr(OH)_2^+ + H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)_3(aq) + H^+ \qquad K_{a3} = 10^{-6,40}$$
$$Cr(OH)_3(aq) + H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)_4^- + H^+ \qquad K_{a4} = 10^{-11,40}$$

(Los valores de K_{a2} y K_{a3} son iguales.)
***a*)** Usar estas constantes de equilibrio para preparar un diagrama de composición en fracciones molares para este sistema tetraprótico.
***b*)** Esta parte se debe hacer mentalmente y con la calculadora, no con la hoja de cálculo. La solubilidad del $Cr(OH)_3$ viene dada por


$$Cr(OH)_3(s) \rightleftharpoons Cr(OH)_3(aq) \qquad K = 10^{-6,84}$$

¿Qué concentración de $Cr(OH)_3(aq)$ hay en equilibrio con el sólido $Cr(OH)_3(s)$?

c) ¿Qué concentración de $Cr(OH)^{2+}$ hay en equilibrio con $Cr(OH)_3(s)$, si el pH se ajusta a 4,00?

pH isoeléctrico e isoiónico

11.36. ¿Qué diferencia hay entre el pH isoeléctrico y el pH isoiónico de una proteína con muchos sustituyentes distintos ácidos y básicos?

11.37. ¿Qué es erróneo en la siguiente afirmación: «En el punto isoeléctrico, la carga en todas las moléculas de un proteína determinada es 0»?

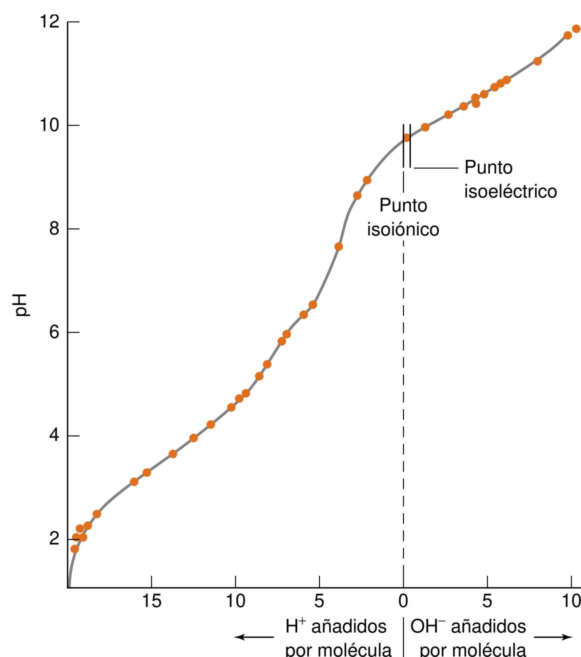
11.38. Calcular el pH isoléctrico e isoiónico de una disolución de treonina 0,010 M.

11.39. Explicar el funcionamiento del enfoque isoeléctrico.

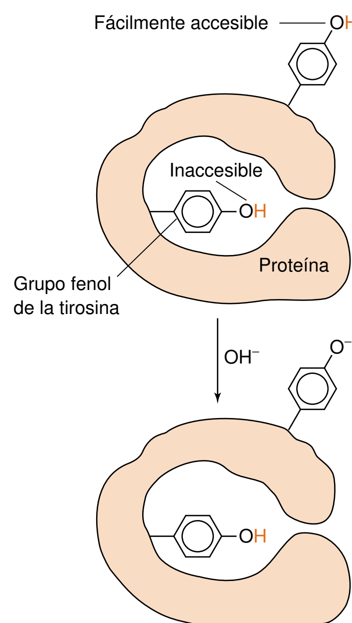
Valoraciones ácido-base

12

Valoración ácido-base de una proteína



Valoración ácido-base del enzima ribonucleasa. El punto isoiónico es el pH de la proteína pura, sin otros iones a excepción de H^+ y OH^-. El punto isoeléctrico es el pH al cual la carga media de la proteína es 0. [C. T. TANFORD y J. D. HAUENSTEIN, «Hidrogen Ion Equilibria of Ribonuclease», *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, *78*, 5287.]



Si la tirosina queda encerrada dentro de la proteína, no es fácilmente accesible, y se precisa una alta concentración de OH^- para eliminar el protón del grupo fenol.

El enzima ribonucleasa es una proteína que tiene 124 aminoácidos. Su función es romper el ácido ribonucleico (RNA) en pequeños fragmentos. Una disolución que sólo contiene la proteína pura, sin más iones que los procedentes de la proteína y del agua, se dice *isoiónica*. A partir de este punto, próximo a pH 9,6 en el gráfico, la proteína se puede valorar o bien con ácido o bien con base. De los 124 aminoácidos del enzima neutra, 16 pueden protonarse con ácido, y 20 pueden perder protones al añadir una base. A partir de la forma de la curva de valoración se puede deducir el valor aproximado del pK_a de cada grupo valorable.[1,2] Esta información, a su vez, permite conocer el entorno inmediato del aminoácido en la proteína. En la ribonucleasa, tres residuos de tirosina tienen valores «normales» de pK_a ($\sim$ 10) (tabla 11.1), y otros tres tienen $pK_a > 12$. La interpretación es que tres grupos de tirosina son accesibles al OH^-, y tres están encerrados dentro de la proteína, donde no pueden ser valorados fácilmente. La línea continua en la figura se calcula a partir de los valores de pK_a, deducidos de todos los grupos valorables.

Este capítulo trata de las valoraciones ácido-base, que se usan en todos los campos del análisis químico. Lo más frecuente es que estemos interesados simplemente en conocer el contenido total de ácido o base que hay en una muestra. Sin embargo, al analizar una curva de valoración, podemos deducir las cantidades de componentes ácidos y básicos que hay en una

mezcla, y cuáles son los valores de sus pK. La curva de valoración de la ribonucleasa de la página anterior distingue tres aminoácidos de tirosina, en un entorno acuoso normal, y tres que están dentro de la proteína, protegidas del disolvente. En este capítulo aprenderemos a predecir las curvas de valoración y cómo hallar el punto final con electrodos o indicadores.

12.1 Valoración de ácido fuerte con base fuerte

Para cada tipo de valoración estudiada en este capítulo, *el primer objetivo es construir un gráfico que muestre cómo varía el pH a medida que se añade el valorante.* Si se logra esto, se ha entendido lo que ocurre durante la valoración, y se puede interpretar una curva experimental de valoración.

Primero, escribir la reacción entre *valorante* y *analito.*

El primer paso siempre es escribir la reacción química entre valorante y analito. A continuación se usa esa reacción para calcular la composición y el pH después de cada adición de valorante. Como ejemplo sencillo, consideremos la valoración de 50,00 mL de KOH 0,020 00 M con HBr 0,100 0 M. La reacción química entre valorante y analito es simplemente


$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

Reacción de valoración.

Como la constante de equilibrio de esta reacción es muy alta, $1/K_w = 10^{14}$, se puede decir que «la reacción es completa». *Toda cantidad añadida de* H^+ *consumirá una cantidad estequiométrica de* OH^-.

Una manera útil de empezar es calculando el volumen de HBr (V_e) necesario para alcanzar el punto de equivalencia.

$$\underbrace{(V_e\ (\text{mL}))(0{,}100\,0\ \text{M})}_{\substack{\text{Milimoles de HBr en el}\\ \text{punto de equivalencia}}} = \underbrace{(50{,}00\ \text{mL})(0{,}020\,00\ \text{M})}_{\substack{\text{Milimoles de } OH^-\\ \text{valorados}}} \quad \Rightarrow \quad V_e = 10{,}00\ \text{mL}$$

Conviene no olvidar que la valoración se completa en el momento que se añaden 10,00 mL de HBr. Antes de este punto, hay exceso de OH^- sin reaccionar. Después de V_e, hay exceso de H^+ en la disolución.

En la valoración de cualquier base fuerte con un ácido fuerte, hay tres regiones en la curva de valoración, que requieren diferentes modos de cálculo:

1. Antes del punto de equivalencia, el pH lo determina el exceso de OH^- de la disolución.
2. En el punto de equivalencia, el H^+ es exactamente el que se necesita para reaccionar con todo el OH^- y formar H_2O. El pH lo determina la disociación del agua.
3. Después del punto de equivalencia, el exceso de H^+ que hay en la disolución determina el pH.

A continuación se muestra un cálculo para una sola muestra en cada región. Los resultados completos se muestran en la tabla 12.1 y en la figura 12.1.

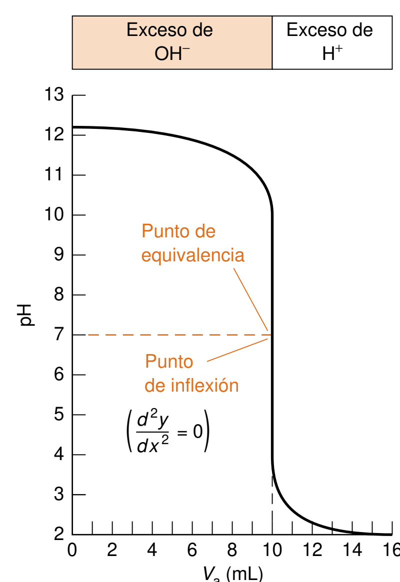


Figura 12.1 Curva de valoración, que representa la variación del pH a medida que se añade HBr 0,100 0 M a 50,00 mL de KOH 0,020 00 M. El punto de equivalencia es también un punto de inflexión.

Región 1: Antes del punto de equivalencia

Antes del punto de equivalencia, hay un exceso de OH^-.

Después de añadir 3,00 mL de HBr, la reacción ha transcurrido en tres décimas partes (porque se requieren 10,00 mL de HBr para alcanzar el punto de equivalencia). La fracción de OH^- que queda sin reaccionar son siete décimas partes. La concentración de OH^- que quedan en el frasco es

$$[OH^-] = \underbrace{\left(\frac{10{,}00 - 3{,}00}{10{,}00}\right)}_{\substack{\text{Fracción}\\ \text{de } OH^-\\ \text{remanente}}} \underbrace{(0{,}020\,00\ \text{M})}_{\substack{\text{Concentración}\\ \text{inicial}\\ \text{de } OH^-}} \underbrace{\left(\frac{\overset{\text{Volumen inicial de } OH^-}{50{,}00}}{\underset{\text{Volumen total de la disolución}}{50{,}00 + 3{,}00}}\right)}_{\substack{\text{Factor de}\\ \text{dilución}}} = 0{,}013\,2\ \text{M} \qquad \textbf{(12.1)}$$

La forma de este cálculo «directo» se explicó por primera vez en la página 136.

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{0{,}013\,2} = 7{,}5_8 \times 10^{-13}\ \text{M} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 12{,}12$$

Tabla 12.1 Cálculo de la curva de valoración de 50 mL de KOH 0,020 00 M con HBr 0,100 0 M

	mL de HBr añadidos(V_a)	Concentración de OH^- sin reaccionar (M)	Concentración de exceso de H^+ (M)	pH
Región 1 (exceso de OH^-)	0,00	0,020 0		12,30
	1,00	0,017 6		12,24
	2,00	0,015 4		12,18
	3,00	0,013 2		12,12
	4,00	0,011 1		12,04
	5,00	0,009 09		11,95
	6,00	0,007 14		11,85
	7,00	0,005 26		11,72
	8,00	0,003 45		11,53
	9,00	0,001 69		11,22
	9,50	0,000 840		10,92
	9,90	0,000 167		10,22
	9,99	0,000 016 6		9,22
Región 2	10,00	—	—	7,00
Región 3 (exceso de H^+)	10,01		0,000 016 7	4,78
	10,10		0,000 166	3,78
	10,50		0,000 826	3,08
	11,00		0,001 64	2,79
	12,00		0,003 23	2,49
	13,00		0,004 76	2,32
	14,00		0,006 25	2,20
	15,00		0,007 69	2,11
	16,00		0,009 09	2,04

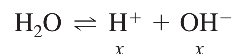
La ecuación 12.1 es un ejemplo de un cálculo directo, explicado en el apartado 7-4, en relación con las valoraciones de precipitación. Esta ecuación nos indica que la concentración de OH^- es igual a una cierta fracción de la concentración inicial, corregida a causa de la dilución. El factor de dilución es igual al volumen inicial del analito dividido por el volumen total de la disolución.

Cuestión a resolver Usando un procedimiento semejante al indicado en la ecuación 12.1, calcular $[OH^-]$ cuando se han añadido 6,00 mL de HBr. Comprobar el pH hallado con el que figura en la tabla 12.1.

En la tabla 12.1, el volumen de ácido añadido se designa por V_a. El pH se expresa con una aproximación de 0,01, independientemente de lo justificado que puedan estar estas cifras significativas. Lo hacemos por coherencia, y también porque 0,01 está próximo al límite de exactitud en las medidas de pH.

Región 2: En el punto de equivalencia

La región 2 es el punto de equivalencia, donde se ha añadido suficiente H^+ para que reaccione con todo el OH^-. Se podría preparar la misma disolución disolviendo KBr en agua. El pH lo determina la disociación del agua:



$$H_2O \rightleftharpoons \underset{x}{H^+} + \underset{x}{OH^-}$$

$$K_w = x^2 \quad \Rightarrow \quad x = 1{,}00 \times 10^{-7}\ \text{M} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 7{,}00$$

En el punto de equivalencia pH = 7,00, pero sólo si se trata de una reacción de ácido fuerte con base fuerte.

El pH en el punto de equivalencia en una valoración de cualquier base fuerte (o ácido) con ácido fuerte (o base) es 7,00 a 25 °C.

Como se verá pronto, *el pH en el punto de equivalencia de la valoración de ácidos o bases débiles* ***no*** *es 7,00.* El pH es 7,00 solamente si el valorante y el analito son ambos fuertes.

Región 3: Después del punto de equivalencia

Después del punto de equivalencia, añadimos exceso de HBr a la disolución. La concentración de H^+ en exceso después de añadir, por ejemplo 10,50 mL, viene dada por

Después del punto de equivalencia, hay exceso de H^+.

$$[H^+] = \underbrace{(0{,}100\,0\text{ M})}_{\substack{\text{Concentración}\\\text{inicial}\\\text{de }H^+}}\underbrace{\left(\frac{0{,}50}{50{,}00 + 10{,}50}\right)}_{\substack{\text{Factor}\\\text{de dilución}}} = 8{,}26 \times 10^{-4}\text{ M}$$

(0,50: Volumen de H^+ en exceso; 50,00 + 10,50: Volumen total de disolución)

$$\text{pH} = -\log[H^+] = 3{,}08$$

Para V_a = 10,50 mL, hay un exceso, exactamente, de $V_a - V_e$ = 10,50 − 10,00 = 0,50 mL de HBr. Por esa razón aparece 0,50 en el factor de dilución.

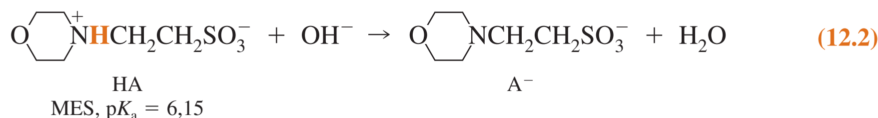
La curva de valoración

La curva completa de valoración de la figura 12.1 presenta un salto de pH en las proximidades del punto de equivalencia. El punto de equivalencia es el punto de máxima pendiente ($d\text{pH}/dV_a$) y de segunda derivada 0 (lo que significa que es un *punto de inflexión*). Vale la pena repetir una afirmación importante, el pH en el punto de equivalencia es 7,00 *sólo* en una valoración de ácido fuerte con base fuerte. Si uno o ambos de los reactivos son débiles, el pH del punto de equivalencia *no* es 7,00.

12.2 Valoración de ácido débil con base fuerte

La valoración de un ácido débil con una base fuerte permite poner en juego toda la química de ácidos y bases. El ejemplo seleccionado es la valoración de 50,00 mL de MES 0,020 00 M con NaOH 0,100 0 M. MES es una abreviatura del ácido 2-(*N*-morfolin)etanosulfónico, que es un ácido débil de pK_a = 6,15.

La *reacción de valoración* es



(12.2)

Hay que escribir siempre previamente la reacción de valoración.

La reacción 12.2 es la inversa de la reacción K_b de la base A^-. Por tanto, la constante de equilibrio de la reacción 12.2 es $K = 1/K_b = 1/(K_w/K_a$ (para este HA) $= 7{,}1 \times 10^7$. Esta constante es tan grande, que se puede decir que la reacción es «completa» después de cada adición de OH^-. Como vimos en el recuadro 10.3, *fuertes y débiles reaccionan íntegramente*.

Fuerte + Débil → Reacción completa.

Calculemos primero el volumen de base V_b necesario para alcanzar el punto de equivalencia:

$$\underbrace{(V_b\text{ (mL)})(0{,}100\,0\text{ M})}_{\text{Milimoles de base}} = \underbrace{(50{,}00\text{ mL})(0{,}020\,00\text{ M})}_{\text{Milimoles de HA}} \Rightarrow V_b = 10{,}00\text{ mL}$$

Los cálculos de valoración para este problema se hacen de cuatro formas distintas, según la región de la curva de valoración:

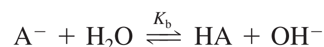
1. Antes de empezar a añadir la base, la disolución contiene únicamente HA en agua. Éste es un ácido débil, cuyo pH queda determinado por el equilibrio



$$HA \overset{K_a}{\rightleftharpoons} H^+ + A^-$$

2. A partir de la primera adición de NaOH hasta inmediatamente antes del punto de equivalencia, hay una mezcla de HA sin reaccionar y A^- producido por la reacción 12.2, lo que constituye un *tampón*. Podemos usar la ecuación de Henderson-Hasselbalch para hallar el pH.

3. En el punto de equivalencia, «todo» el HA se ha convertido en A^-. La misma disolución se podría haber obtenido simplemente disolviendo A^- en agua. Tenemos una base débil, cuyo pH lo determina la reacción



$$A^- + H_2O \overset{K_b}{\rightleftharpoons} HA + OH^-$$

4. Después del punto de equivalencia, se añade un exceso de NaOH a una disolución de A^-. Como buena aproximación, el pH está determinado por la base fuerte. Calculamos el pH como si se hubiese añadido simplemente exceso de NaOH al agua. Despreciamos el pequeñísimo efecto de A^-.

Región 1: Antes de añadir base

Antes de añadir base, tenemos una disolución de HA 0,020 00 M, de pK_a 6,15. Esto es simplemente un problema de ácido débil.

La disolución inicial contiene sólo el *ácido débil* HA.

$$\underset{F-x}{HA} \rightleftharpoons \underset{x}{H^+} + \underset{x}{A^-} \qquad K_a = 10^{-6,15}$$

$$\frac{x^2}{0{,}020\,00 - x} = K_a \quad \Rightarrow \quad x = 1{,}19 \times 10^{-4} \quad \Rightarrow \quad pH = 3{,}93$$

Región 2: Antes del punto de equivalencia

Antes del punto de equivalencia, hay una mezcla de HA y A^-, que constituye un *tampón*.

Una vez que se empieza a añadir OH^-, se produce una mezcla de HA y A^- por la reacción de valoración (12.2). Esta mezcla es un tampón, cuyo pH se calcula mediante la ecuación de Henderson-Hasselbalch (10.16) una vez conocido el cociente $[A^-]/[HA]$.

Sólo se necesita conocer las concentraciones *relativas*, porque el pH de un tampón depende del cociente $[A^-]/[HA]$.

Supongamos que se desea calcular el cociente $[A^-]/[HA]$ después de añadir 3,00 mL de OH^-. Puesto que V_e = 10,00 mL, se ha añadido suficiente base para reaccionar con tres décimos del HA. Podemos hacer una tabla con las concentraciones relativas antes y después de la reacción:

Reacción de la valoración:	HA	+	OH^-	→	A^-	+	H_2O
Cantidades relativas iniciales (HA ≡ 1)	1		$\frac{3}{10}$		—		—
Cantidades relativas finales	$\frac{7}{10}$		—		$\frac{3}{10}$		—

Una vez que se conoce el *cociente* $[A^-]/[HA]$ de cualquier disolución, se conoce su pH:

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right) = 6{,}15 + \log\left(\frac{3/10}{7/10}\right) = 5{,}78$$

El punto en el que el volumen del valorante es $\frac{1}{2}V_e$ es un punto singular de cualquier valoración.

Reacción de la valoración:	HA	+	OH^-	→	A^-	+	H_2O
Cantidades relativas iniciales	1		$\frac{1}{2}$		—		—
Cantidades relativas finales	$\frac{1}{2}$		—		$\frac{1}{2}$		—

Cuando $V_b = \frac{1}{2}V_e$, pH = pK_a. Éste es un punto característico de cualquier valoración.

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{1/2}{1/2}\right) = pK_a$$

Cuando el volumen del valorante es $\frac{1}{2}V_e$, pH = pK_a para el ácido HA (si no se tienen en cuenta los coeficientes de actividad). Dada una curva experimental de valoración se puede hallar en valor aproximado de pK_a, simplemente leyendo el pH al que $V_b = \frac{1}{2}V_e$, donde V_b es el volumen de base añadida. (Para hallar el verdadero valor de pK_a se requieren los coeficientes de actividad.)

Consejo Siempre que aparezca una mezcla de HA y A^- de cualquier disolución, *se tiene un tampón*. Se puede calcular el pH si se halla el cociente $[A^-]/[HA]$.

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$$

Es importante reconocer los tampones. Aparecen en cualquier rincón de las reacciones entre ácidos y bases.

Región 3: En el punto de equivalencia

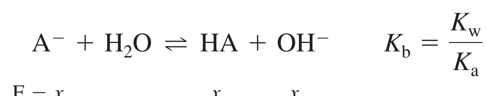
En el punto de equivalencia, la cantidad de NaOH es exactamente la suficiente para consumir el HA.

Reacción de la valoración	HA	+	OH^-	$\rightarrow$	A^-	+	H_2O
Cantidades relativas iniciales	1		1		—		—
Cantidades relativas finales	—		—		1		—

La disolución resultante contiene «sólo» A^-. Podríamos haber preparado la misma disolución disolviendo la sal Na^+A^- en agua destilada. *Una disolución de Na^+A^- es simplemente una disolución de base débil.*

En el punto de equivalencia HA se ha convertido en A^-, una *base débil.*

Para calcular el pH de una base débil, escribimos la reacción de la base débil con agua.



$$\underset{F-x}{A^-} + H_2O \rightleftharpoons \underset{x}{HA} + \underset{x}{OH^-} \qquad K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

El único punto crítico es que la concentración formal de A^- ya no es 0,020 00 M, que era la concentración inicial de HA. El A^- se ha diluido con el NaOH añadido desde la bureta.

$$F' = \underbrace{(0{,}020\,00\ M)}_{\substack{\text{Concentración}\\ \text{inicial}\\ \text{de HA}}}\underbrace{\left(\frac{50{,}00}{50{,}00 + 10{,}00}\right)}_{\substack{\text{Factor}\\ \text{de dilución}}} = 0{,}016\,7\ M$$

(50,00: Volumen inicial de HA; 50,00 + 10,00: Volumen total de la disolución)

Con este valor de F′ se puede resolver el problema:

$$\frac{x^2}{F' - x} = K_b = \frac{K_w}{K_a} = 1{,}43 \times 10^{-8} \quad \Rightarrow \quad x = 1{,}54 \times 10^{-5}\ M$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log\left(\frac{K_w}{x}\right) = 9{,}18$$

El pH en el punto de equivalencia de esta valoración es 9,18. **No es 7,00.** El pH del punto de equivalencia será *siempre* superior a 7 cuando se valore un ácido débil, porque el ácido se convierte en su base conjugada en el punto de equivalencia.

En una valoración de ácido débil con base fuerte, el pH del punto de equivalencia siempre es mayor que 7.

Región 4: Después del punto de equivalencia

A partir de ese punto se sigue añadiendo NaOH a una disolución de A^-. La base NaOH es tan fuerte respecto a la base A^- que es una buena aproximación decir que el pH está determinado por la concentración del exceso de OH^- en la disolución.

Suponemos que en esta región el pH está regido por el exceso de OH^-.

Calculemos el pH cuando V_b = 10,10 mL. Esto equivale a haberse pasado de V_e justo en 0,10 mL. La concentración del exceso de OH^- es

$$[OH^-] = \underbrace{(0{,}100\,0\ M)}_{\substack{\text{Concentración}\\ \text{inicial}\\ \text{de } OH^-}}\underbrace{\left(\frac{0{,}10}{50{,}00 + 10{,}10}\right)}_{\substack{\text{Factor}\\ \text{de dilución}}} = 1{,}66 \times 10^{-4}\ M$$

(0,10: Volumen de OH^- en exceso; 50,00 + 10,10: Volumen total de disolución)

$$pH = -\log\left(\frac{K_w}{[OH^-]}\right) = 10{,}22$$

Cuestión a resolver Comparar la concentración de OH^- del exceso de valorante, para V_b = 10,10 mL, con la concentración de OH^- procedente de la hidrólisis de A^-. Comprobar que fue acertado despreciar la contribución de A^- al pH después del punto de equivalencia.

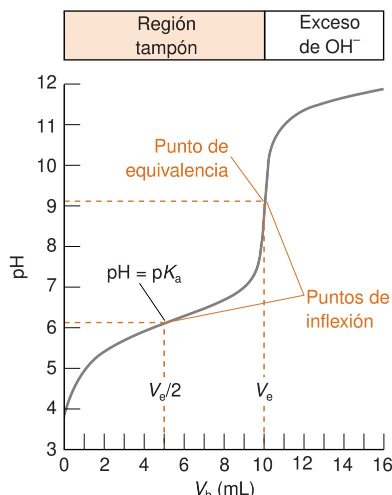


Figura 12.2 Curva de valoración de 50,00 mL de MES 0,020 00 M con NaOH 0,100 0 M. Se producen puntos característicos a la mitad del volumen de equivalencia (pH = pK_a) y en el punto de equivalencia, que es el punto de máxima pendiente de la curva.

Tabla 12.2 Cálculo de la curva de valoración de 50,00 mL de MES 0,020 00 M con NaOH 0,100 0 M

	mL de base añadidos (V_b)	pH
Región 1 (ácido débil)	0,00	3,93
Región 2 (tampón)	0,50	4,87
	1,00	5,20
	2,00	5,55
	3,00	5,78
	4,00	5,97
	5,00	6,15
	6,00	6,33
	7,00	6,52
	8,00	6,75
	9,00	7,10
	9,50	7,43
	9,90	8,15
Región 3 (base débil)	10,00	9,18
Región 4 (OH^- en exceso)	10,10	10,22
	10,50	10,91
	11,00	11,21
	12,00	11,50
	13,00	11,67
	14,00	11,79
	15,00	11,88
	16,00	11,95

La curva de valoración

Puntos característicos en una valoración:

A $V_b = V_e$, la pendiente de la curva es máxima.
A $V_b = \frac{1}{2}V_e$, pH = pK_a y la pendiente es mínima

La *capacidad tampón* mide la resistencia a los cambios de pH.

En la tabla 12.2 aparece un resumen de los cálculos de la valoración de MES con NaOH. La curva de valoración calculada de la figura 12.2 tiene dos puntos fácilmente identificables. Uno es el punto de equivalencia, que es el punto de máxima pendiente de la curva. El otro es el punto donde $V_b = \frac{1}{2}V_e$ y pH = pK_a. Este segundo punto también es un punto de inflexión, pero de mínima pendiente.

Si nos fijamos de nuevo en la figura 10-4b, se podrá ver que la máxima *capacidad tampón* se presenta para pH = pK_a, es decir, la disolución resiste a cambios de pH sobre todo cuando pH = pK_a (y $V_b = \frac{1}{2}V_e$). La pendiente (dpH/dV_b) es por tanto mínima.

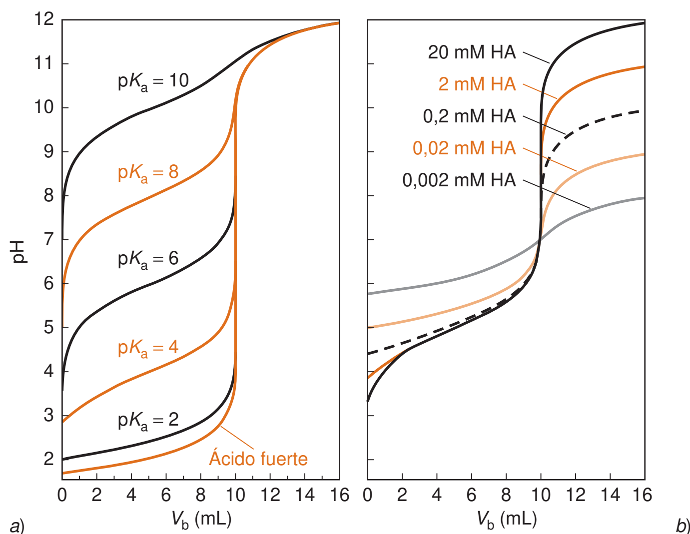
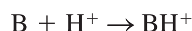


Figura 12.3 *a*) Curvas de valoración de 50,0 mL de HA 0,020 0 M con NaOH 0,100 M, para distintos valores de pKa de HA. *b*) Curvas de valoración de 50,0 mL de HA con NaOH cinco veces más concentrado. A medida que el ácido se hace más débil o más diluido, el punto final se hace menos definido.

La figura 12.13 muestra que la curva de valoración depende de la constante de disociación ácida HA y de la concentración de los reactivos. A medida que HA se hace más débil, o la concentración del analito y valorante disminuyen, la inflexión en las proximidades del punto de equivalencia también disminuye, hasta que puede llegar a difuminarse tanto que no sea detectable. *No es práctico valorar un ácido o una base cuando su fuerza es demasiado débil o su concentración demasiado diluida.*

12.3 Valoración de base débil con ácido fuerte

La valoración de una base débil con un ácido fuerte es exactamente el inverso de la valoración de un ácido débil con una base fuerte. La *reacción de valoración* es

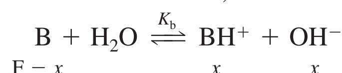


$$B + H^+ \rightarrow BH^+$$

Puesto que los reactivos son una base débil y un ácido fuerte, la reacción tiene lugar prácticamente por completo después de cada adición de ácido. Hay cuatro regiones distintas de la curva de valoración:

1. Antes de empezar a añadir ácido la disolución contiene sólo la base débil, B, en agua. El pH lo determina la reacción de hidrólisis, de constante K_b.

   Cuando V_a (= volumen de ácido añadido) = 0, el problema se reduce al de una disolución de una *base débil*.

   $$\underset{F-x}{B} + H_2O \overset{K_b}{\rightleftharpoons} \underset{x}{BH^+} + \underset{x}{OH^-}$$

2. Entre el punto inicial y el punto de equivalencia hay una mezcla de B y BH^+, es decir, un *tampón*. El pH se calcula usando la ecuación

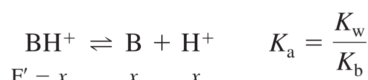
   Cuando $0 < V_a < V_e$, se forma un *tampón*.

   $$pH = pK_a \text{ (para } BH^+) + \log\left(\frac{[B]}{[BH^+]}\right)$$

   Al ir añadiendo ácido (aumentando V_a) se llega a un punto singular, en el que $V_a = \frac{1}{2}V_e$ y $pH = pK_a$ (de BH^+). Al igual que antes, pK_a (y por tanto pK_b) se pueden determinar fácilmente a partir de la curva de valoración.

3. En el punto de equivalencia, B se ha convertido en BH^+, un ácido débil. El pH se calcula considerando la reacción de disociación ácida de BH^+.

   Cuando $V_a = V_e$, la disolución contiene el *ácido débil* BH^+.

   $$\underset{F'-x}{BH^+} \rightleftharpoons \underset{x}{B} + \underset{x}{H^+} \qquad K_a = \frac{K_w}{K_b}$$

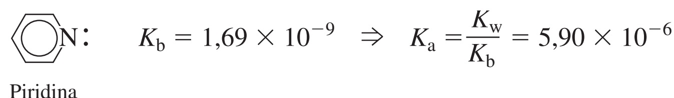
   La concentración formal de BH^+, F´, no es la misma que la concentración formal inicial de B, porque la disolución se ha diluido algo. Dado que la disolución contiene BH^+ en el punto de equivalencia, es ácida. *El pH en el punto de equivalencia debe ser inferior a 7*.

4. Después del punto de equivalencia, el pH lo determina el exceso de ácido fuerte. Despreciamos la contribución del ácido débil BH^+.

   Para $V_a > V_e$, hay un exceso de *ácido fuerte*.

Ejemplo Valoración de piridina con HCl

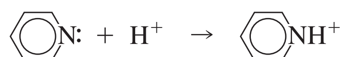
Consideremos la valoración de 25,00 mL de piridina 0,083 64 M con HCl 0,160 7 M.



$$K_b = 1{,}69 \times 10^{-9} \Rightarrow K_a = \frac{K_w}{K_b} = 5{,}90 \times 10^{-6}$$

Piridina

La reacción de valoración es



y el punto de equivalencia tiene lugar a 19,60 mL

$$\underbrace{(V_e\ (mL))(0{,}106\ 7\ M)}_{\text{Milimoles de HCl}} = \underbrace{(25{,}00\ mL)(0{,}083\ 64\ M)}_{\text{Milimoles de piridina}} \Rightarrow V_e = 19{,}60\ mL$$

Hallar el pH cuando $V_a = 4{,}63$.

SOLUCIÓN Parte de la piridina se ha neutralizado, de modo que existe una mezcla de piridina y ion piridinio, es decir, un *tampón*. La fracción de piridina que se ha valorado es 4,63/19,60 = 0,236, porque se necesitan 19,60 mL para valorar toda la muestra. La fracción de piridina que queda es (19,60-4,63)/19,60 = 0,764. El pH es

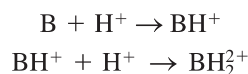
$$\begin{aligned} pH &= pK_a + \log\left(\frac{[B]}{[BH^+]}\right) \\ &= 5{,}23 + \log\frac{0{,}764}{0{,}236} = 5{,}74 \end{aligned}$$

12.4 Valoraciones de sistemas dipróticos

Los principios usados en valoraciones de ácidos y bases monopróticos se pueden extender fácilmente a valoraciones de ácidos y bases dipróticos. Examinaremos dos casos.

Un caso típico

La curva superior de la figura 12.4 se ha calculado para la valoración de 10,0 mL de base (B) 0,100 M con HCl 0,100 M. La base es dibásica, con $pK_{b1} = 4{,}00$ y $pK_{b2} = 9{,}00$. La curva de valoración tiene dos saltos razonablemente bruscos en los dos puntos de equivalencia, correspondientes a las reacciones



$$B + H^+ \rightarrow BH^+$$
$$BH^+ + H^+ \rightarrow BH_2^{2+}$$

El volumen en el primer punto de equivalencia es 10,00 mL, porque

$$\underbrace{(V_e\ (\text{mL}))(0{,}100\ \text{M})}_{\text{Milimoles de HCl}} = \underbrace{(10{,}00\ \text{mL})(0{,}100\ 0\ \text{M})}_{\text{Milimoles de B}}$$

$$V_e = 10{,}00\ \text{mL}$$

Siempre $V_{e2} = 2V_{e1}$.

El volumen en el 2° punto de equivalencia debe ser $2V_e$, porque la segunda reacción consume exactamente el mismo número de moles de HCl que la primera reacción.

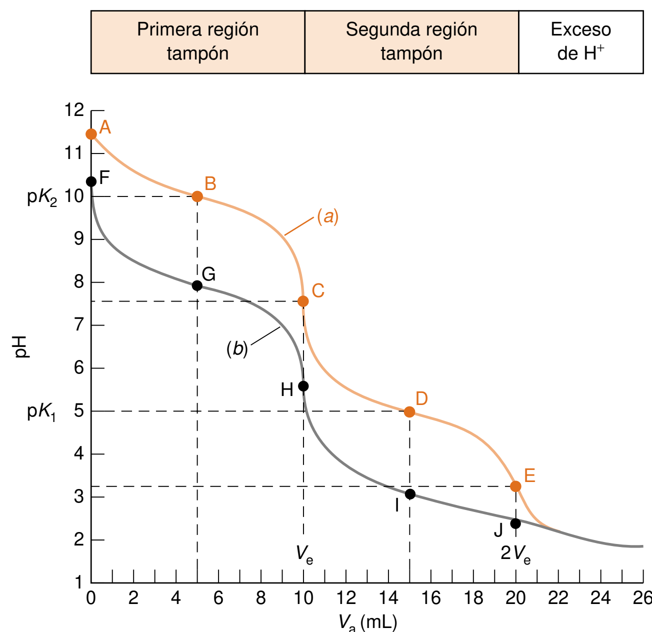
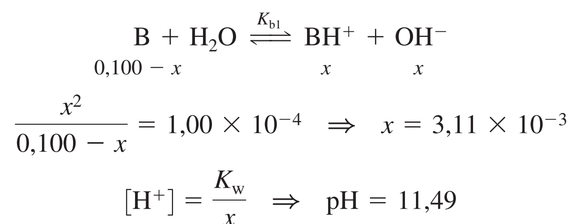


Figura 12.4 *a*) Valoración de 10,0 mL de base ($pK_{b1} = 4{,}00$, $pK_{b2} = 9{,}00$) 0,100 M con HCl 0,100 M. Los dos puntos de equivalencia son C y E. Los puntos B y D son puntos de semineutralización, cuyos pH son igual a pK_{a2} y pK_{a1}, respectivamente. *b*) Valoración de 10,0 mL de nicotina ($pK_{b1} = 6{,}15$, $pK_{b2} = 10{,}85$) 0,100 M con HCl 0,100 M. No hay salto brusco en el segundo punto de equivalencia, J, porque el pH es demasiado bajo.

El cálculo del pH en cada punto a lo largo de la curva es muy semejante al correspondiente en la valoración de un compuesto monobásico. Examinemos los puntos desde A hasta E en la figura 12.4.

Punto A Antes de añadir ácido, la disolución contiene sólo B, una base débil, cuyo pH está determinado por la reacción



$$\underset{0{,}100\,-\,x}{B} + H_2O \overset{K_{b1}}{\rightleftharpoons} \underset{x}{BH^+} + \underset{x}{OH^-}$$

$$\frac{x^2}{0{,}100 - x} = 1{,}00 \times 10^{-4} \quad \Rightarrow \quad x = 3{,}11 \times 10^{-3}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{x} \quad \Rightarrow \quad pH = 11{,}49$$

Conviene recordar que la forma totalmente básica de un compuesto dibásico se puede tratar como si fuese monobásico. (La reacción de la constante K_{b2} se puede despreciar.)

Punto B En cualquier punto entre A (el punto inicial) y C (el primer punto de equivalencia), tenemos un tampón formado por B y BH^+. El punto B se encuentra a la mitad del punto de equivalencia, cuando $[B] = [BH^+]$. El pH se calcula mediante la ecuación de Henderson-Hasselbalch *para el ácido débil*, BH^+, cuya constante de disociación ácida es la K_{a2} de BH_2^{2+}. El valor de K_{a2} es $K_w/K_{b1} = 10^{-10{,}00}$.

Sin duda, se recordará que

$$K_{a2} = \frac{K_w}{K_{b1}}$$

$$K_{a1} = \frac{K_w}{K_{b2}}$$

$$pH = pK_{a2} + \log\frac{[B]}{[BH^+]} = 10{,}00 + \log 1 = 10{,}00$$

Por tanto, el pH en el punto B es exactamente pK_{a2}.

Para calcular el cociente $[B]/[BH^+]$ en cualquier punto de la región tampón, basta determinar la fracción del tramo entre el punto A y C, que corresponde a la fracción valorada. Por ejemplo, si $V_a = 1{,}5$ mL, entonces

$$\frac{[B]}{[BH^+]} = \frac{8{,}5}{1{,}5}$$

porque se precisan 10,0 mL para alcanzar el punto de equivalencia, y hemos añadido sólo 1,5 mL. El pH para $V_a = 1{,}5$ mL viene dado por

$$pH = 10{,}00 + \log\frac{8{,}5}{1{,}5} = 10{,}75$$

Punto C En el primer punto de equivalencia, B *se ha transformado en* BH^+, *la forma intermedia del ácido diprótico*, BH_2^{2+}. BH^+ *es a la vez un ácido y una base.* Del apartado 11.1 sabemos que

BH⁺ es la *forma intermedia* de un ácido diprótico.

$$[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_1K_2F + K_1K_w}{K_1 + F}} \qquad (12.3)$$

$$pH \approx \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$$

donde K_1 y K_2 son las constantes de disociación acida de BH_2^{2+}.

La concentración formal de BH^+ se calcula teniendo en cuenta la dilución de la disolución inicial de B.

$$F = \underbrace{(0{,}100\ M)}_{\substack{\text{Concentración}\\ \text{inicial}\\ \text{de B}}}\underbrace{\left(\frac{10{,}0}{20{,}0}\right)}_{\substack{\text{Factor}\\ \text{de}\\ \text{dilución}}} = 0{,}050\,0\ M$$

(10,0: Volumen inicial de B; 20,0: Volumen total de disolución)

Introduciendo todos estos valores en la ecuación 12.3, se obtiene

$$[H^+] = \sqrt{\frac{(10^{-5})(10^{-10})(0{,}050\,0) + (10^{-5})(10^{-14})}{10^{-5} + 0{,}050\,0}} = 3{,}16 \times 10^{-8}$$

$$pH = 7{,}50$$

Nótese que en este ejemplo, $pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$.

El punto C de la figura 12.4 muestra dónde se encuentra la forma intermedia de un ácido poliprótico en la curva de valoración. Es el punto menos tamponado de toda la curva, porque el pH cambia más rápidamente al añadir pequeñas cantidades de ácido o de base. Existe el prejuicio que la forma intermedia de un ácido diprótico se comporta como un tampón, cuando de hecho es la *peor forma* de preparar un tampón.

Cuestión a resolver Demostrar que si V_a es igual a 17,2 mL, el cociente del término logarítmico sería

$$\frac{[BH^+]}{[BH_2^{2+}]} = \frac{20{,}0 - 17{,}2}{17{,}2 - 10{,}0} = \frac{2{,}8}{7{,}2}$$

Punto D En cualquier punto entre C y E, existe un tampón formado por BH^+ (la base) y BH_2^{2+} (el ácido). Cuando $V_a = 15{,}0$ mL, $[BH^+] = [BH_2^{2+}]$, y

$$pH = pK_{a1} + \log\frac{[BH^+]}{[BH_2^{2+}]} = 5{,}00 + \log 1 = 5{,}00$$

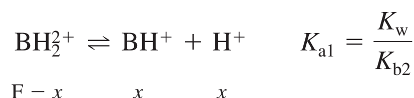
Punto E El punto E es el segundo punto de equivalencia, que coincide formalmente con una disolución preparada disolviendo BH_2Cl_2 en agua. La concentración formal de BH_2^{2+} es

$$F = (0{,}100\ M)\left(\frac{10{,}0}{30{,}0}\right) = 0{,}033\ 3\ M$$

(10,0: Volumen inicial de B; 30,0: Volumen total de disolución)

El pH lo determina la disociación ácida de BH_2^{2+}.

En el segundo punto de equivalencia tenemos BH_2^{2+}, que se puede tratar como un ácido débil monoprótico.



$$\frac{x^2}{0{,}033\ 3 - x} = 1{,}0 \times 10^{-5} \quad \Rightarrow \quad x = 5{,}72 \times 10^{-4} \quad \Rightarrow \quad pH = 3{,}24$$

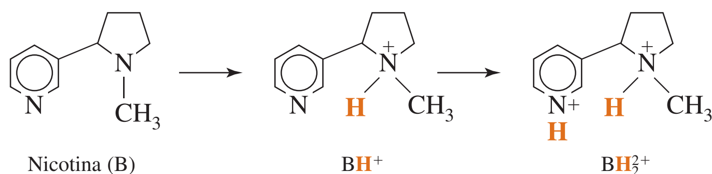
Después del 2° punto de equivalencia ($V_a > 20{,}0$ mL), el pH de la disolución se puede calcular a partir del volumen de ácido fuerte añadido a la disolución. Por ejemplo, para $V_a = 25{,}00$ mL, hay un exceso de 5,00 mL de HCl 0,100 M en un volumen total de $10{,}00 + 25{,}00 = 35{,}00$ mL. El pH se calcula directamente como sigue

$$[H^+] = (0{,}100\ M)\left(\frac{5{,}00}{35{,}00}\right) = 1{,}43 \times 10^{-2}\ M \quad \Rightarrow \quad pH = 1{,}85$$

Puntos finales difusos

Cuando el pH es demasiado alto o demasiado bajo, o cuando los valores de pK_a están muy próximos entre sí, los puntos finales ya no son nítidos.

Las valoraciones de muchos ácidos o bases dipróticos presentan dos puntos finales claros, como en la curva de la figura 12.4. Sin embargo, algunas valoraciones no presentan los dos puntos finales, como se ilustra en la figura b, que se ha calculado para la valoración de 10,0 mL de nicotina 0,100 M ($pK_{b1} = 6{,}15$, $pK_{b2} = 10{,}85$) con HCl 0,100 M. Las dos reacciones son



No hay casi salto perceptible en el segundo punto de equivalencia, porque BH_2^{2+} es un ácido demasiado fuerte (o, lo que es equivalente, BH^+ es una base demasiado débil). A medida que el pH se hace suficientemente bajo ($pH \lesssim 3$), la suposición aproximada de que el HCl reacciona completamente con BH^+ para dar BH_2^{2+} no es verdadera. Para calcular el pH entre los puntos I y J se requiere un tratamiento sistemático del equilibrio. Más adelante, en este capítulo, se explicará cómo se calcula toda la curva con una hoja de cálculo.

En la valoración de ribonucleasa, al principio de este capítulo, hay un cambio continuo de pH sin saltos claros. La razón es que se valoran 29 grupos en el intervalo de pH que se muestra. Los 29 puntos finales están tan cerca uno de otro que resulta una curva casi uniforme. La curva se puede analizar para hallar muchos valores de pK_a, pero el análisis exige un ordenador, y los valores individuales de pK_a no se determinan con gran precisión.

12.5 Detección del punto final con un electrodo de pH

De ordinario, las valoraciones se utilizan bien para hallar la cantidad de analito presente en una muestra, bien para medir constantes de equilibrio del analito. Podemos obtener la información necesaria para ambos fines siguiendo el pH de la disolución a medida que se realiza la valoración.

El recuadro 12.1 ilustra una importante aplicación de las valoraciones ácido-base en análisis medioambiental.

La figura 12.5 muestra un *autovalorador*, con el que se realiza automáticamente toda la operación.[3] El valorante, que se encuentra en la botella de plástico situada en la parte posterior de la figura, se va vertiendo en pequeños incrementos, mediante una jeringa, mientras se va midiendo el pH con unos electrodos sumergidos en el vaso del analito, que está situado sobre el agitador. (Se tratará de cómo funcionan estos electrodos en el capítulo 15.) El instrumento espera a que el pH se estabilice después de cada adición, antes de añadir el siguiente incremento. El pH se muestra en la pantalla, y el punto final se calcula automáticamente, hallando el punto de máxima pendiente de la curva de valoración.

La parte superior de la figura 12.6 muestra los resultados experimentales de una valoración manual de un ácido débil hexaprótico con NaOH. Puesto que el compuesto es difícil de purificar, sólo se pudo disponer de una pequeña cantidad para su valoración. Se disolvieron exactamente 1,430 mg en 1,00 mL de agua, y se valoraron con unos microlitros de NaOH 0,065 92 M, vertidos con una jeringa Hamilton.



Figura 12.5 El autovalorador vierte valorante desde el depósito que se encuentra detrás del vaso de valoración que contiene analito, y que se agita mediante un agitador magnético, situado a la derecha. Los electrodos, que se sumergen en la disolución de analito, miden el pH o las concentraciones de iones específicos. Las lecturas de pH y volúmenes se pueden enviar directamente a un programa de cálculo en un ordenador. [Brinkman Instruments, Westbury, NY.]

Recuadro 12.1 Alcalinidad y acidez

La *alcalinidad* se define como la capacidad de un agua natural para reaccionar con H^+ y alcanzar el pH 4,5, que es el segundo punto de equivalencia en la valoración del carbonato (CO_3^{2-}) con H^+. Muy aproximadamente, la alcalinidad equivale al contenido total de OH^-, CO_3^{2-} y HCO_3^-

$$\text{Alcalinidad} \approx [OH^-] + 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$$

Si se tiene agua de pH mayor que 4,5 y se valora con ácido, al llegar a pH 4,5 (medido con un pHmetro) habrán reaccionado los iones OH^-, CO_3^{2-} y HCO_3^-. También reaccionan otras especies, pero las tres anteriores representan la mayor parte de la alcalinidad en la mayoría de las muestras de agua. Normalmente la alcalinidad se expresa en milimoles de H^+ necesarios para llevar un litro de agua a pH 4,5.

La alcalinidad y la *dureza* (calcio y magnesio disueltos, recuadro 13.2) son características importantes de las aguas de riego. La alcalinidad que excede el contenido total de $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ se llama «carbonato de sodio residual». El agua con un contenido de sodio residual equivalente a $\geq$ 2,5 mmol de H^+/L no es apropiada para riego. Un contenido de carbonato de sodio residual entre 1,25 y 2,5 mmol de H^+/L es problemático, mientras que un contenido igual o menor que 1,25 mmol de H^+/L es adecuada para riego.

La *acidez* de aguas naturales indica el contenido total ácido que se valora hasta pH 8,3 con NaOH. Este pH es el segundo punto de equivalencia en la valoración del ácido carbónico (H_2CO_3) con OH^-. Casi todos los ácidos débiles que puedan existir en el agua se valoran también con este procedimiento. La acidez se expresa en milimoles de OH^- necesarios para llevar un litro de agua a pH 8,3.

La curva de la figura 12.6 muestra dos saltos claros, cerca de 90μL y 120 μL, que corresponden a la valoración del *tercer* y *cuarto* protón del H_6A.



$$H_4A^{2-} + OH^- \rightarrow H_3A^{3-} + H_2O \qquad (\sim 90\ \mu L \text{ punto de equivalencia})$$



$$H_3A^{3-} + OH^- \rightarrow H_2A^{4-} + H_2O \qquad (\sim 120\ \mu L \text{ punto de equivalencia})$$

Los dos primeros y los dos últimos puntos de equivalencia no dieron puntos finales reconocibles, porque se presentan a valores de pH que son o muy bajos o muy altos.

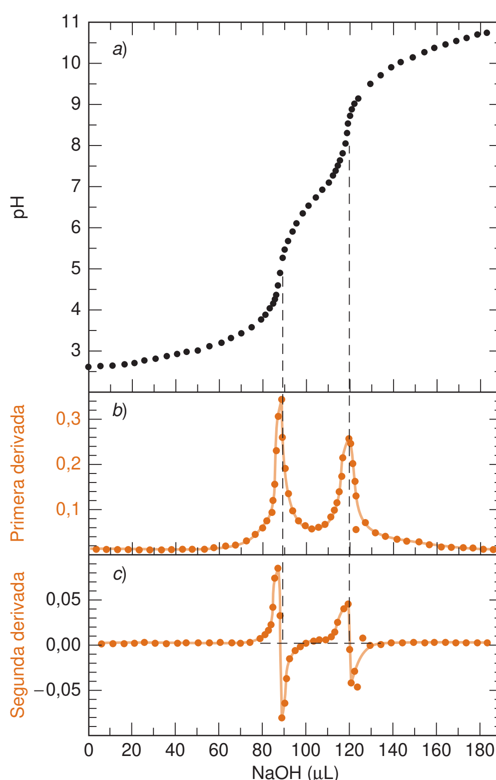


Figura 12.6 *a*) Puntos experimentales obtenidos en la valoración de 1,430 mg de naranja de xilenol, que es un ácido hexaprótico, disueltos en 1,000 mL de $NaNO_3$ 0,10 M. El valorante es NaOH 0,065 92 M. *b*) Primera derivada, $\Delta pH/\Delta V$ de la curva de valoración. *c*) Segunda derivada, $\Delta(\Delta pH/\Delta V)/\Delta V$, que es la derivada de la curva intermedia. El cálculo de las derivadas del primero y del segundo punto final aparece en la tabla 12.3. Se toman como puntos finales los máximos de la derivada primera, y la intersección con el eje de abscisas de la derivada segunda.

Tabla 12.3 Cálculo de la primera y segunda derivadas de una curva de valoración

		Primera derivada		Segunda derivada	
μL NaOH	pH	μL	$\frac{\Delta pH}{\Delta \mu L}$	μL	$\frac{\Delta(\Delta pH/\Delta \mu L)}{\Delta \mu L}$
85,0	4,245				
		85,5	0,155		
86,0	4,400			86,0	0,071 0
		86,5	0,226		
87,0	4,626			87,0	0,081 0
		87,5	0,307		
88,0	4,933			88,0	0,033 0
		88,5	0,340		
89,0	5,273			89,0	−0,083 0
		89,5	0,257		
90,0	5,530			90,0	−0,068 0
		90,5	0,189		
91,0	5,719			91,25	−0,039 0
		92,0	0,130		
93,0	5,980				

Uso de derivadas para hallar el punto final

Como punto final se toma el punto de máxima pendiente (dpH/dV) de la curva de valoración. La pendiente (primera derivada) de la figura 12.6b se calcula en la tabla 12.3. Las dos primeras columnas contienen los volúmenes y las medidas de pH experimentales. (El medidor de pH utilizado tenía una precisión de tres dígitos, aun cuando la exactitud no llega a más de la segunda cifra decimal.) Para calcular la primera derivada, se promedia cada par de volúmenes, y se calcula el valor ΔpH/ΔV, donde ΔpH es el cambio de pH entre dos lecturas consecutivas y ΔV es el cambio de volumen entre dos adiciones consecutivas. La figura 12.6c y las dos últimas columnas de la tabla 12.3 dan la derivada segunda, calculada de manera análoga. El punto final corresponde al volumen para el cual la segunda derivada es 0. La figura 12.7 nos permite hacer buenas estimaciones de los volúmenes del punto final.

El punto final tiene máxima pendiente, y derivada segunda igual a cero.

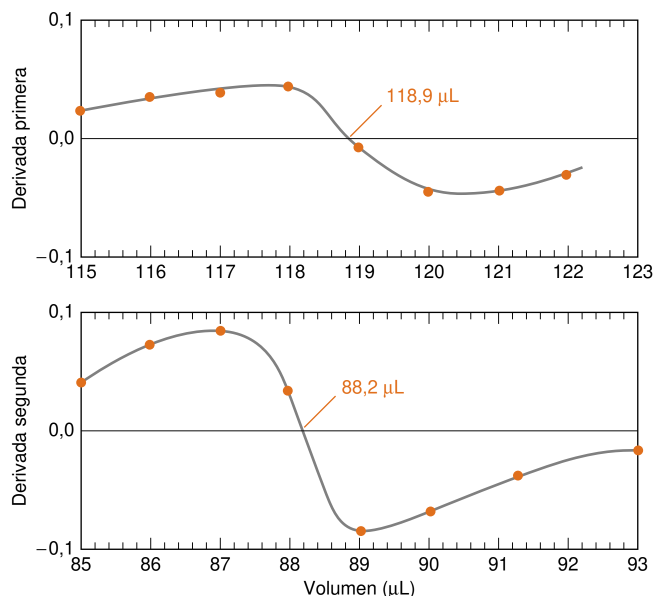


Figura 12.7 Ampliación de las regiones de los puntos finales determinados con la curva de la segunda derivada de la figura 12.6*c*.

Ejemplo Cálculo de derivadas de una curva de valoración

Veamos cómo se calcula la primera y segunda derivadas de la tabla 12.3.

SOLUCIÓN El primer número de la tercera columna, 85,5, es la media de los dos primeros volúmenes (85,0 y 86,0) de la primera columna. La derivada $\Delta pH/\Delta V$ se calcula a partir de los dos primeros valores de pH y los dos primeros volúmenes:

$$\frac{\Delta pH}{\Delta V} = \frac{4{,}400 - 4{,}245}{86{,}0 - 85{,}0} = 0{,}155$$

Las coordenadas ($x = 85{,}5$, $y = 0{,}155$) son un punto del gráfico de la primera derivada en la figura 12.6.

La segunda derivada se calcula a partir de la primera. La primera entrada en la quinta columna de la tabla 12,3 es 86,0, que es la media de 85,5 y 86,5. La segunda derivada es

$$\frac{\Delta(\Delta pH/\Delta V)}{\Delta V} = \frac{0{,}226 - 0{,}155}{86{,}5 - 85{,}5} = 0{,}071$$

Las coordenadas ($x = 86{,}0$, $y = 0{,}071$) se representan en el gráfico de la segunda derivada, que aparece en la parte baja de la figura 12.6. Estos cálculos son tediosos a mano, pero son triviales con una hoja de cálculo.

Uso de un gráfico de Gran para hallar el punto final[4]

Otro método de determinar el punto de equivalencia usa los datos a partir de la mitad de la curva de valoración (no cerca del punto de equivalencia), y permite deducir V_e y a la vez K_a. Con este otro método, además, se puede hallar la composición de una mezcla de ácidos monopróticos o dipróticos de constantes de disociación parecidas.[5]

Un problema, que se presenta cuando se usan derivadas para hallar el punto final, es que los datos de valoración son muy difíciles de obtener en las proximidades del punto final, porque el efecto tampón es mínimo y la respuesta del electrodo es poco definida. Un **gráfico de Gran** utiliza datos tomados antes del punto final (típicamente desde $0{,}8V_e$ ó $0{,}9\ V_e$ hasta V_e para localizar el punto final).

Consideremos la valoración de un ácido débil, HA:



$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad K_a = \frac{[H^+]\gamma_{H^+}[A^-]\gamma_{A^-}}{[HA]\gamma_{HA}}$$

Será necesario incluir coeficientes de actividad en este tratamiento, porque el electrodo de pH responde a la *actividad* del ion hidrógeno, no a la concentración.

Fuerte y débil reaccionan completamente.

En cualquier punto que se encuentre entre el punto inicial y el punto final de la valoración, normalmente es una buena aproximación decir que cada mol de NaOH convierte un mol de HA en un mol de A^-. Si hemos valorado V_a mL de HA (de concentración formal F_a) con V_b de NaOH (de concentración formal F_b) podemos escribir

$$[A^-] = \frac{\text{moles de OH}^- \text{ vertidos}}{\text{volumen total}} = \frac{V_bF_b}{V_b + V_a}$$

$$[HA] = \frac{\text{moles iniciales de HA} - \text{moles de OH}^-}{\text{volumen total}} = \frac{V_aF_a - V_bF_b}{V_a + V_b}$$

Sustituyendo los valores de $[A^-]$ y [HA] en la constante de equilibrio se obtiene

$$K_a = \frac{[H^+]\gamma_{H^+}V_bF_b\gamma_{A^-}}{(V_aF_a - V_bF_b)\gamma_{HA}}$$

que puede transformarse en

$\mathcal{A}_{H^+} = [H^+]\gamma_{H^+} = 10^{-pH}$

$$V_b\underbrace{[H^+]\gamma_{H^+}}_{10^{-pH}} = \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}}K_a\left(\frac{V_aF_a - V_bF_b}{F_b}\right) \qquad (12.4)$$

El término de la izquierda es $V_b \cdot 10^{-pH}$, porque $[H^+]\gamma_{H^+} = 10^{-pH}$. El término entre paréntesis de la derecha es

$$\frac{V_aF_a - V_bF_b}{F_b} = \frac{V_aF_a}{F_b} - V_b = V_e - V_b$$

$$V_aF_a = V_eF_b \Rightarrow V_e = \frac{V_aF_a}{F_b}$$

Por consiguiente, la ecuación 12.4 se puede escribir en la forma

Ecuación del gráfico de Gran: $$V_b \cdot 10^{-pH} = \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}} K_a (V_e - V_b) \quad (12.5)$$

Un gráfico que represente $V_b \cdot 10^{-pH}$ en función de V_b se llama *gráfico de Gran.* Si γ_{HA}/γ_{A^-} es constante, el gráfico es una línea recta con pendiente $-K_a\gamma_{HA}/\gamma_{A^-}$, y abscisa en el origen (eje x) V_e. En la figura 12.8 se muestra un gráfico de Gran de la valoración de la figura 12.6. V_b se puede expresar en cualquier unidad, pero se deben usar las mismas unidades en los dos ejes. En la figura 12.8, V_b se ha expresado en microlitros en ambos ejes.

Gráfico de Gran:

Representación de $V_b \cdot 10^{-pH}$ frente a V_b
Abscisa en el origen $= V_e$
Pendiente $= -K_a\gamma_{HA}/\gamma_{A^-}$

La ventaja del gráfico de Gran es que nos permite usar datos tomados antes del punto final para hallar el punto final. La pendiente del gráfico de Gran nos permite hallar K_a. Aunque hemos deducido sólo la función de Gran para un ácido monoprótico, el mismo gráfico se aplica a ácidos polipróticos (como H_6A de la figura 12.6).

La función de Gran realmente no llega a 0, porque 10^{-pH} nunca es 0. Se debe extrapolar la curva para hallar V_e. La función no llegua a 0 porque hemos hecho la aproximación de que cada mol de OH^- genera un mol de A^-, que no es cierto a medida que V_b se acerca a V_e. Sólo se puede utilizar la porción lineal del gráfico de Gran.

Otra causa de la curvatura en los gráficos de Gran es el cambio de fuerza iónica, que a su vez hace variar γ_{HA}/γ_{A^-}. En la figura 12.6, esta variación se evita manteniendo casi constante la fuerza iónica con $NaNO_3$. Aun sin añadir sal, el 10-20% de los últimos datos antes de V_e da una buena recta, porque el valor de γ_{HA}/γ_{A^-} no cambia mucho. El gráfico de Gran en la región ácida da resultados exactos aunque haya disuelto CO_2 en la base fuerte usada como valorante.[4] El gráfico de Gran en la región básica se puede usar para determinar el contenido de CO_2 en la disolución de la base fuerte.[4]

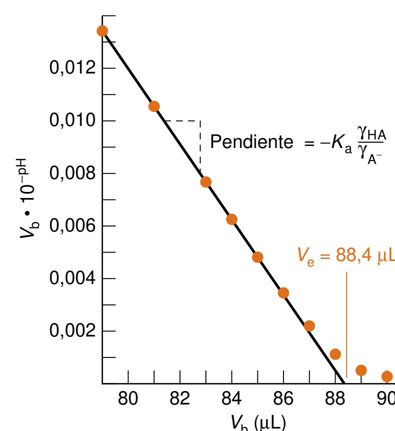


Figura 12.8 Gráfico de Gran para la determinación del primer punto de equivalencia de la figura 12.6. Este gráfico permite una estimación de V_e que difiere del de la figura 12.7 en sólo 0,2 µL (88,4 frente a 88,2 µL). Para construir un gráfico de Gran normalmente se utilizan datos correspondientes a volúmenes entre10-20% antes de V_e.

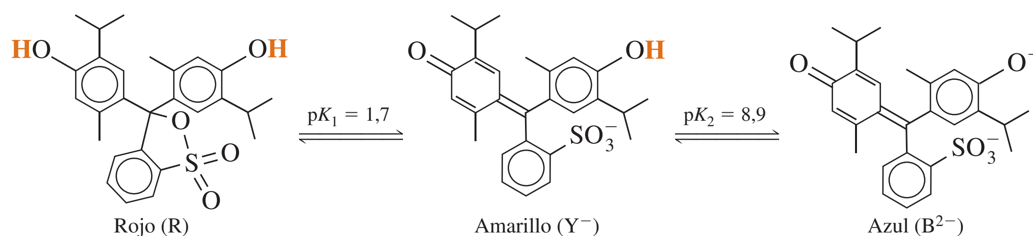
Cuestión a resolver Demostrar que cuando una base débil, B, se valora con un ácido fuerte, la correspondiente función de Gran es

$$V_a \cdot 10^{+pH} = \left(\frac{1}{K_a} \cdot \frac{\gamma_B}{\gamma_{BH^+}}\right)(V_e - V_a) \quad (12.6)$$

donde V_a es el volumen del ácido fuerte añadido, y K_a es la constante de disociación ácida de BH^+. Un gráfico que represente $V_a \cdot 10^{+pH}$ frente V_a será una recta de pendiente $-\gamma_B/(\gamma_{BH^+}K_a)$, y de abscisa en el origen V_e.

12.6 Detección del punto final con indicadores

Un **indicador** ácido-base es también un sistema ácido-base cuyas especies en diferentes estados de protonación tienen diferentes colores. Un ejemplo es el azul de timol.



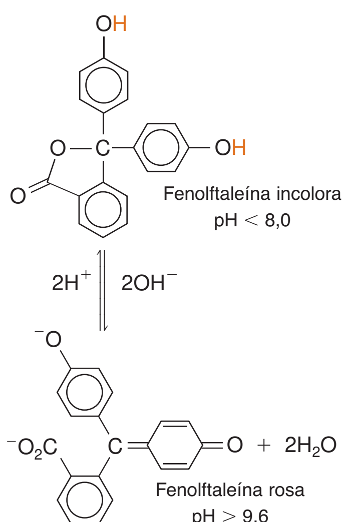
Demostración 12.1 Indicadores y acidez del CO_2

Lo que sigue es una auténtica diversión.[7] Colocar 900 mL de agua y una barrita de agitación en sendas probetas graduadas de un litro. Añadir 10 mL de NH_3 1 M a cada una de ellas. A continuación poner 2 mL de disolución de fenolftaleína en una de ellas, y 2 mL de azul de bromotimol en la otra. Los dos indicadores son coloreados en sus formas básicas.

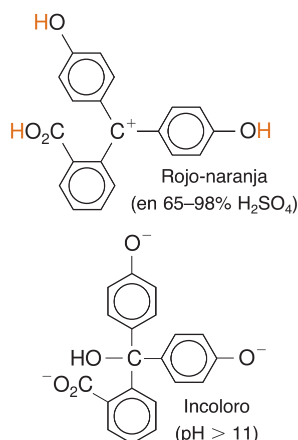
Dejar caer unos trozos de hielo seco (CO_2 sólido) en cada una de las probetas. A medida que burbujea CO_2 a través de cada probeta, la disolución se acidifica. Primero desaparece el color rosa de la fenolftaleína. Después de un tiempo, el pH disminuye justo para que el azul de bromotimol pase de azul a verde, que es el color de transición. El pH no desciende lo suficiente para que el azul de bromotimol vire a color amarillo.

Añadir unos 20 mL de HCl 6 M en el *fondo* de cada probeta usando un tubo de Tygon acoplado a un embudo. Después, agitar cada disolución durante unos segundos por medio de un agitador magnético. Explicar lo que ocurre. La secuencia de sucesos se muestra en la lámina en color número cinco.

Uno de los indicadores más usados es la fenolftaleína, que normalmente se utiliza en su transición de incolora a rosa, en el intervalo de pH 8,0-9,6.

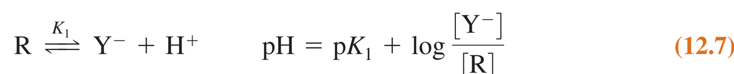


En medio ácido fuerte, la forma incolora de la fenolftaleína vira a rojo-anaranjado. En medio básico fuerte, la especie roja pierde su color.[6]



Por debajo de pH 7, la especie predominante es roja; entre pH 1,7 y pH 8,9 la especie predominante es amarilla; por encima de pH 8,9 la especie predominante es la azul (lámina en color 4). Por simplicidad, designaremos a estas tres especies R, Y^- y B^{2-}.

El equilibrio entre R y Y^- es



$$R \overset{K_1}{\rightleftharpoons} Y^- + H^+ \qquad pH = pK_1 + \log\frac{[Y^-]}{[R]} \tag{12.7}$$

pH	$[Y^-]:[R]$	Color
0,7	1:10	Rojo
1,7	1:1	Naranja
2,7	10:1	Amarillo

A pH =1,7 (= pK_1), habrá una mezcla 1:1 de especie amarilla y roja, lo que dará origen a un color naranja. Como regla empírica, se puede decir que la disolución aparecerá roja cuando $[Y^-]/[R] \gtrsim 1/10$, y amarilla cuando esta relación sea $\gtrsim 10/1$. De la ecuación 12.7, se puede concluir que la solución será roja cuando $pH \approx pK_1 - 1$, y amarilla cuando $pH \approx pK_1 + 1$. En las tablas de colores de indicadores, el azul de timol aparece rojo por debajo de pH 1,2, y amarillo por encima de pH 2,8, que son parecidos a los valores de pH predichos por la regla anterior, que serían 0,7 y 2,7. Entre pH 1,2 y pH 2,8, el indicador presenta varios tonos de anaranjado. El intervalo de pH (1,2 a 2,8) en el que el color cambia se llama **intervalo de transición**. Mientras que la mayoría de los indicadores tienen un único cambio de color, el azul de timol experimenta otra transición, del amarillo al azul, entre pH 8,0 y pH 9,6. En este intervalo aparecen varios tonos de verdes.

Los cambios de color de un indicador ácido-base son el objeto de la demostración 12.1. El recuadro 12.2 muestra cómo la absorción óptica de un indicador nos permite medir el pH.

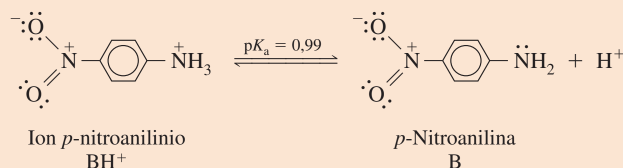
Elección del indicador

La figura 12.9 muestra una curva de valoración para la cual el pH en el punto de equivalencia es 5,54. Para detectar el punto final de esa valoración sería útil un indicador que experimentase un cambio de color en las proximidades de ese pH. En la figura 12.9 se puede ver que el pH desciende bruscamente (de 7 a 4) para un incremento de volumen muy pequeño. Por consiguiente, cualquier indicador con un cambio de color en este intervalo de pH daría una buena aproximación del punto de equivalencia. Cuanto más cerca esté el cambio de color del pH 5,54, más exacto será el punto final. La diferencia entre el punto final observado (cambio de color) y el verdadero punto de equivalencia se llama **error de indicador**.

Si se añadiese una gran cantidad de indicador a la mezcla de reacción, se introduciría un error variable según el indicador. Dado que los indicadores son ácidos o bases, reaccionan con el analito o el valorante. Se supone que los moles de indicador son despreciables frente a los moles de analito. Nunca se añaden más de unas pocas gotas de disolución diluida de indicador.

Recuadro 12.2 ¿Qué significa un pH negativo?

Por los años 30, Louis Hammett y sus estudiantes midieron la fuerza de ácidos y bases muy débiles, usando como base débil de referencia (B) la *p*-nitroanilina ($pK_a = 0{,}99$), cuya fuerza básica podía medirse en disolución acuosa.



Supongamos que se disuelven en un ácido fuerte, como HCl 2 M, *p*-nitroanilina y otra base (C). El pK_a de CH^+ se puede medir en relación a BH^+ escribiendo primero la ecuación de Henderson-Hasselbalch para cada ácido:

$$pH = pK_a \text{ (para } BH^+) + \log \frac{[B]\gamma_B}{[BH^+]\gamma_{BH^+}}$$

$$pH = pK_a \text{ (para } CH^+) + \log \frac{[C]\gamma_C}{[CH^+]\gamma_{CH^+}}$$

Igualando las dos ecuaciones (porque sólo hay un pH) resulta

$$\underbrace{pK_a \text{ (para } CH^+) - pK_a \text{ (para } BH^+) = \log \frac{[B][CH^+]}{[C][BH^+]}}_{\Delta pK_a} + \log \frac{\gamma_B \gamma_{CH^+}}{\gamma_C \gamma_{BH^+}}$$

El segundo término de la derecha es próximo a cero, porque la razón de coeficientes de actividad es próxima a la unidad. Despreciando este último término, se obtiene un resultado que es operacionalmente útil:

$$\Delta pK_a \approx \log \frac{[B][CH^+]}{[C][BH^+]}$$

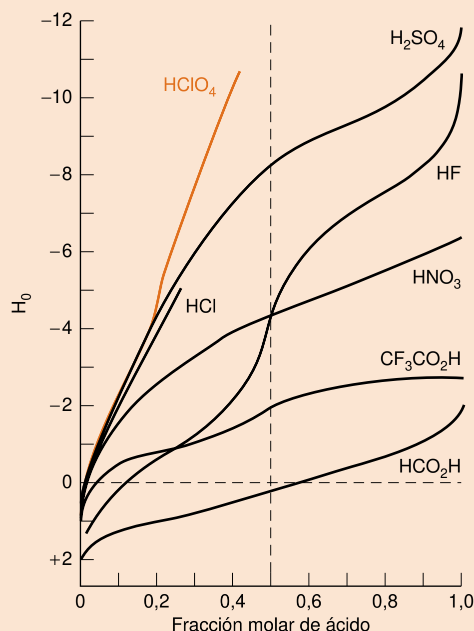
Es decir, si se dispone de un modo de hallar las concentraciones de B, BH^+, C y CH^+, y si se conoce el pK_a de BH^+, se puede hallar el pK_a del CH^+. Estudiando mezclas de bases cada vez más débiles, se pudieron determinar las constantes de disociación ácida de bases muy débiles (como el nitrobenceno, $pK_a = -11{,}38$).

Las concentraciones se pueden medir con un espectrofotómetro o por resonancia magnética nuclear, [8] y así se puede determinar el pK_a de CH^+. Luego, usando CH^+ como referencia, se puede medir el pK_a de otro compuesto, DH^+. Este procedimiento se puede extender para medir la fuerza de bases cada vez más débiles, mucho más débiles que las que pueden protonarse en agua.

La acidez de un disolvente que protona la base débil, B, se llama **función de acidez de Hammett**:

Función de acidez de Hammett: $$H_0 = pK_a \text{ (para } BH^+) + \log \frac{[B]}{[BH^+]}$$

Para disoluciones acuosas diluidas, H_0 se aproxima al pH. Para ácidos concentrados, H_0 es una medida de la fuerza ácida. Cuanto más débil es una base, más fuerte es la acidez del disolvente que se tiene que usar para protonar la base. La acidez de disolventes ácidos fuertes actualmente se mide mejor por métodos electroquímicos.[9]



Función de acidez de Hammett, H_0, de disoluciones acuosas de ácidos. [Datos tomados de R. A. Cox y K. Yates, «Acidity Functions», *Can. J. Chem.*, **1983**, *61*, *2225*.]

Cuando nos referimos a valores *negativos* de pH, de ordinario nos referimos a valores de H_0. Por ejemplo, en función de su capacidad para protonar bases muy débiles, el $HClO_4$ 8 M tiene un «pH» de alrededor de −4. Este valor indica que $HClO_4$ es un ácido más fuerte que otros ácidos minerales. A continuación se tabulan los valores de H_0 de varios disolventes muy ácidos.

Ácido	Nombre	H_0
H_2SO_4 (100%)	Ácido sulfúrico	−11,93
$H_2SO_4 \cdot SO_3$	Ácido sulfúrico fumante (óleum)	−14,14
HSO_3F	Ácido fluorosulfúrico	−15,07
HSO_3F + 10% SbF_5	«Superácido»	−18,94
HSO_3F + 7% $SbF_5 \cdot 3SO_3$	—	−19,35

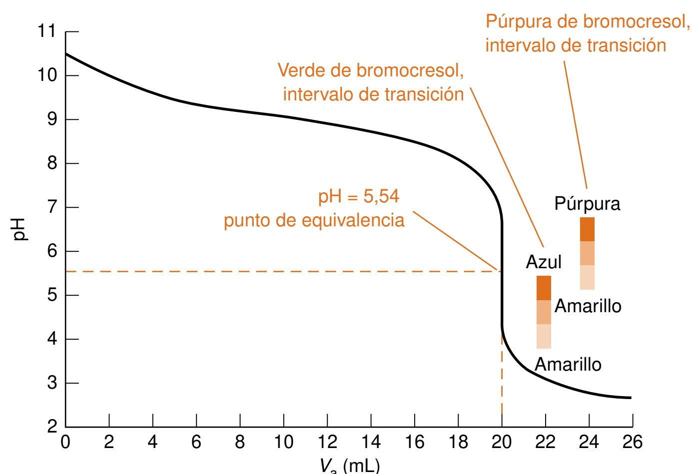


Figura 12.9 Curva de valoración de 100 mL de base 0,010 0 M (pK_b = 5,00) con HCl 0,050 0 M.

Un indicador es un ácido o una base cuyas formas protonadas tienen diferentes colores.

En la tabla 12.4 se recoge una lista de indicadores más usados. Muchos indicadores serían útiles para la valoración de la figura 12.9. Por ejemplo, si se usase púrpura de bromocresol, utilizaríamos como punto final el cambio de púrpura a amarillo. La última traza de color púrpura desaparecería alrededor de pH 5,2, que es muy próximo al verdadero punto de equivalencia de la figura 12.9. Si se hubiese usado como indicador verde de bromocresol, el punto final lo hubiese señalado un cambio de color del azul al verde (= amarillo + azul) (recuadro 12.3).

Escoger un indicador cuyo intervalo de transición coincida con el salto de la curva de valoración.

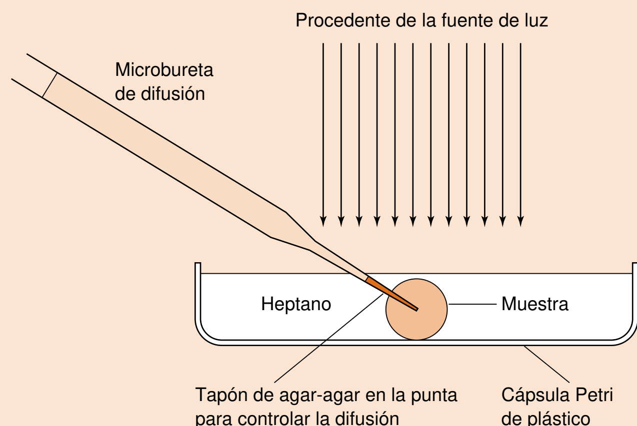
En general, se *elige un indicador cuyo intervalo de transición coincida lo mejor posible con el salto de la curva de valoración.* La agudeza de la curva de valoración en las proximidades del punto de equivalencia en la figura 12.9 asegura que el error de indicador causado por la no coincidencia del punto final y el punto de equivalencia no será grande. Por ejemplo, si el punto final del indicador fuera 6,4 (en lugar de 5,54), el error de V_e sería sólo del 0,25% en este caso particular. Se puede estimar el error de indicador calculando qué volumen de valorante se necesita para llegar a pH 6,4, en lugar de 5,54.

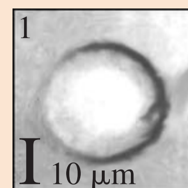
Tabla 12.4 Indicadores comunes

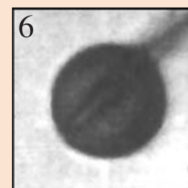
Indicador	Intervalo de transición (pH)	Color del ácido	Color de la base	Preparación
Violeta de metilo	0,0–1,6	Amarillo	Violeta	0,05% p en H_2O
Rojo de cresol	0,2–1,8	Rojo	Amarillo	0,1 g en 26,2 mL de NaOH 0,01 M. Después añadir ~225 mL de H_2O.
Azul de timol	1,2–2,8	Rojo	Amarillo	0,1 g en 21,5 mL de NaOH 0,01 M. Después añadir ~225 mL de H_2O.
Púrpura de cresol	1,2–2,8	Rojo	Amarillo	0,1 g en 26,2 mL de NaOH 0,01 M. Después añadir ~225 mL de H_2O.
Eritrosina disódica	2,2–3,6	Naranja	Rojo	0,1% p en H_2O
Naranja de metilo	3,1–4,4	Rojo	Amarillo	0,01% p en H_2O
Rojo congo	3,0–5,0	Violeta	Rojo	0,1% p en H_2O
Naranja de etilo	3,4–4,8	Rojo	Amarillo	0,1% p en H_2O
Verde de bromocresol	3,8–5,4	Amarillo	Azul	0,1 g en 14,3 mL de NaOH 0,01 M. Después añadir ~225 mL de H_2O.
Rojo de metilo	4,8–6,0	Rojo	Amarillo	0,02 g en 60 mL de etanol. Después añadir 40 mL de H_2O.
Rojo de clorofenol	4,8–6,4	Amarillo	Rojo	0,1 g en 23,6 mL de NaOH 0,01 M. Después añadir ~225 mL de H_2O.
Púrpura de bromocresol	5,2–6,8	Amarillo	Púrpura	0,1 g en 18,5 mL de NaOH 0,01 M. Después añadir ~225 mL de H_2O.

Recuadro 12.3 La valoración récord más pequeña del mundo

Se ha podido valorar, con una precisión del 2%, 29 fmol (f = femto = 10^{-15}) de HNO_3 en una gota de agua de 1,9 pL (p = pico = 10^{-12}), bajo una capa de heptano colocada en una cápsula de Petri, utilizando KOH suministrado por difusión desde el pico de un capilar de vidrio de un diámetro de 1 μm. El tapón de agar-agar colocado en la punta de la pipeta regula la difusión del valorante, a una velocidad constante de suministro del orden de fmol/s.[10] Una mezcla de los indicadores azul de bromotimol y púrpura de bromocresol, con un intervalo nítido de transición del amarillo al púrpura a pH 6,7, permitió observar el punto final a través de un microscopio y una cámara de vídeo. Iones metálicos en volúmenes de picolitro se han podido valorar con el reactivo EDTA, usando indicadores o electrodos para localizar el punto final.[11]







Valoración de muestras de femtolitro. Los recuadros de la derecha muestran una gota algo más grande de 8,7 pL, antes y después del punto final, en contacto con una microbureta que se muestra a la derecha. [M. Gratzl y C. Yi, «Diffusional Microtitration: Acid/Base Titrations in Pico and Femtoliter Samples», *Anal. Chem.*, **1993,** *65,* 2085. Fotografía gentileza de M. Gratzl, Case Western Reserve University.]

Tabla 12.4 (continuación) Indicadores comunes

Indicador	Intervalo de transición (pH)	Color del ácido	Color de la base	Preparación
p-Nitrofenol	5,6–7,6	Incoloro	Amarillo	0,1% p en H_2O
Tornasol	5,0–8,0	Rojo	Azul	0,1% p en H_2O
Azul de bromotimol	6,0–7,6	Amarillo	Azul	0,1 g en 16,0 mL de NaOH 0,01 M. Después añadir ~225 mL H_2O.
Rojo de fenol	6,4–8,0	Amarillo	Rojo	0,1 g en 28,2 mL de NaOH 0,01 M. Después añadir ~225 mL H_2O.
Rojo neutro	6,8–8,0	Rojo	Amarillo	0,01 g en 50 mL de etanol. Después añadir 50 mL H_2O.
Rojo de cresol	7,2–8,8	Amarillo	Rojo	Como la anterior.
α-Naftolftaleína	7,3–8,7	Rosa	Verde	0,1 g en 50 mL de etanol. Después añadir 50 mL H_2O.
Púrpura de cresol	7,6–9,2	Amarillo	Púrpura	Como la anterior.
Azul de timol	8,0–9,6	Amarillo	Azul	Como la anterior.
Fenolftaleína	8,0–9,6	Incoloro	Rojo	0,05 g en 50 mL de etanol. Después añadir 50 mL H_2O.
Timolftaleína	8,3–10,5	Incoloro	Azul	0,04 g en 50 mL de etanol. Después añadir 50 mL H_2O.
Amarillo de alizarina	10,1–12,0	Amarillo	Rojo-Naranja	0,01% p en H_2O
Nitramina	10,8–13,0	Incoloro	Marrón-Naranja	0,1 g en 70 mL de etanol. Después añadir 30 mL H_2O.
Tropeolina O	11,1–12,7	Amarillo	Naranja	0,1% p en H_2O

Los procedimientos para preparar ácidos y bases estándar están al final del capítulo.

12.7 Notas prácticas

Los ácidos y bases que figuran en la tabla 12.5 no se pueden obtener suficientemente puros para usarse como *patrones primarios.*[12] Hay que tener presente que el NaOH y KOH no son patrones primarios, porque las sustancias de calidad reactivo contienen carbonato (por reacción con el CO_2 atmosférico) y agua adsorbida. Las disoluciones de NaOH y KOH se deben estandarizar frente a un patrón primario. El ftalato ácido de potasio es uno de los compuestos más adecuados para este fin. Las disoluciones diluidas de NaOH se preparan diluyendo una disolución de reserva (*stock*) de NaOH en agua al 50% p. El carbonato sódico es relativamente insoluble en esta disolución y se deposita en el fondo.

Las disoluciones alcalinas (p. ej., NaOH 0,1 M) se deben proteger de la atmósfera, de lo contrario absorben CO_2:



$$OH^- + CO_2 \rightarrow HCO_3^-$$

El CO_2 modifica con el tiempo la concentración de las bases fuertes, y disminuye la extensión de la reacción en el punto final cuando se valoran ácidos débiles. Si la disolución se mantiene bien cerrada en botellas de polietileno, se puede usar alrededor de una semana sin apenas cambio.

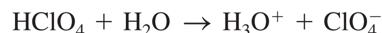
Las disoluciones muy básicas atacan al vidrio, pero se guardan muy bien en recipientes de plástico. Esas disoluciones no deben mantenerse en la bureta más tiempo del necesario. Al hervir una disolución de NaOH 0,01 M en un matraz de vidrio durante una hora, disminuye su molaridad en un 10%, debido a la reacción del OH con el vidrio.[5]

Tabla 12.5 Patrones primarios

Compuesto	Densidad (g/mL) para correcciones del efecto boya	Notas
ÁCIDOS		
$C_6H_4(CO_2H)(CO_2K)$ Hidrogenoftalato de potasio MF 204,221	1,64	El producto comercial puro se seca a 105 °C, y se usa para estandarizar bases. El punto final de la fenolftaleína es satisfactorio. $C_6H_4(CO_2H)(CO_2^-) + OH^- \rightarrow C_6H_4(CO_2^-)_2 + H_2O$
HCl Ácido clorhídrico MF 36,461	—	El HCl y el agua destilan como un azeótropo (una mezcla), cuya composición (~6 M) depende de la presión. Se conoce la composición en función de la presión durante la destilación. Véase problema 12.55 para más información.
$KH(IO_3)_2$ Hidrogenoyodato de potasio MF 389,912	—	Este es un ácido fuerte, de manera que cualquier indicador que vire entre ~5 y ~9 es adecuado.
$C_6H_3(OH)(CO_2H)(SO_3K) \cdot C_6H_3(OH)(CO_2K)(SO_3K)$ Sal doble de ácido sulfosalicílico MF 550,641	—	Se hace reaccionar 1 mol de ácido sulfosalicílico de calidad comercial con 0,75 moles de $KHCO_3$, calidad reactivo, recristalizado varias veces en agua, y secado a 110 °C para producir la sal doble con 3 iones K^+ y un H^+ valorable.[13] Se valora con NaOH utilizando fenolftaleína como indicador.
$H_3\overset{+}{N}SO_3^-$ Ácido sulfámico MF 97,095	2,15	El ácido sulfámico es un ácido fuerte, con un protón ácido, de modo que cualquier indicador de punto final entre ~5 y ~9 es adecuado.

12.8 Efecto nivelador

El ácido más fuerte que puede existir en agua es H_3O^+ y la base más fuerte que puede existir en agua es OH^-. Si se disuelve en agua un ácido más fuerte que H_3O^+, el ácido protona al H_2O y produce H_3O^+. Si se disuelve en agua una base más fuerte que OH^-, la base desprotona al H_2O y da OH^-. Debido a este **efecto nivelador**, $HClO_4$ y HCl se comportan como si tuviesen la misma fuerza ácida: los dos son *nivelados* a H_3O^+:

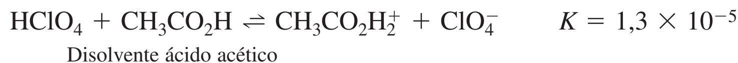


$$HClO_4 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + ClO_4^-$$

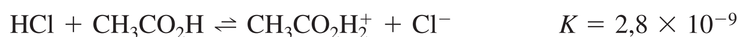


$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

En el disolvente ácido acético, que es menos básico que H_2O, $HClO_4$ y HCl no son nivelados a la misma fuerza:



$$HClO_4 + \underset{\text{Disolvente ácido acético}}{CH_3CO_2H} \rightleftharpoons CH_3CO_2H_2^+ + ClO_4^- \qquad K = 1{,}3 \times 10^{-5}$$



$$HCl + CH_3CO_2H \rightleftharpoons CH_3CO_2H_2^+ + Cl^- \qquad K = 2{,}8 \times 10^{-9}$$

En una disolución de ácido acético, el $HClO_4$ es un ácido más fuerte que HCl; pero en disolución acuosa, ambos están "nivelados" a la fuerza del H_3O^+.

Las constantes de equilibrio muestran que $HClO_4$ es un ácido más fuerte que HCl en disolvente ácido acético.

La figura 12.10 muestra una curva de valoración de una mezcla de 5 ácidos, cuando se valoran con hidróxido de tetrabutilamonio 0,2 M en metilisobutilcetona. Este disolvente no se protona apreciablemente por ninguno de los ácidos. Asimismo se comprueba que el ácido perclórico es más fuerte que el clorhídrico en este disolvente.

Tabla 12.5 (continuación) **Patrones primarios**

Compuesto	Densidad (g/mL) para correcciones del efecto boya	Notas
BASES		
$H_2NC(CH_2OH)_3$ Tris(hidroximetil)aminometano (también llamado TRIS o THAM) MF 121,135	1,33	El producto comercial puro se seca a 100-103 °C y se valora con un ácido fuerte. El punto final está en el intervalo de pH 4,5-5 $H_2NC(CH_2OH)_3 + H^+ \rightarrow H_3\overset{+}{N}C(CH_2OH)_3$
HgO Óxido mercúrico MF 216,59	11,1	El HgO puro se disuelve en un gran exceso de I^- o Br^-, liberándose 2 OH^- por cada HgO: $HgO + 4I^- + H_2O \rightarrow HgI_4^{2-} + 2OH^-$ La base se valora usando indicador para detectar el punto final.
Na_2CO_3 Carbonato sódico MF 105,988	2,53	Existe en el comercio un Na_2CO_3 patrón primario. O, alternativamente, se puede calentar $NaHCO_3$ recristalizado, durante una hora, a 260-270 °C para producir Na_2CO_3 puro. El carbonato sódico se valora con ácido hasta el punto final de pH 4-5. Justo antes del punto final, hervir la disolución para eliminar el CO_2.
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ Bórax MF 381,372	1,73	El producto recristalizado se mantiene seco en una cámara que contiene una disolución acuosa saturada en NaCl y sacarosa. Este procedimiento produce decahidrato en estado puro.[14] El estándar se valora con ácido hasta punto final de rojo de metilo. "$B_4O_7 \cdot 10H_2O^{2-}$" $+ 2H^+ \rightarrow 4B(OH)_3 + 5H_2O$

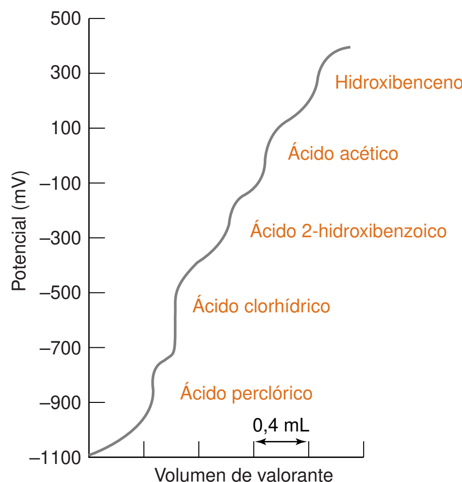


Figura 12.10 La valoración de una mezcla de ácidos con hidróxido de tetrabutilamonio disuelto en metilisobutice-tona, muestra que el orden de fuerza ácida es $HClO_4$ > HCl > ácido 2-hidroxibenzoico > Ácido acético > Hidroxibenceno. Las medidas se hicieron con un electrodo de vidrio y un electrodo de referencia de platino. La ordenada es proporcional al pH, que aumenta a medida que el potencial se hace más positivo. [D. B. Bruss y G. E. A. Wyld, «Methyl Isobutyl Ketone as a Wide-Range Solvent for Titration of Acid Mixtures and Nitrogen Bases», *Anal. Chem.*, **1957**, *29*, 232.]

Cuestión ¿Dónde estaría el punto final del ácido $H_3O^+ClO_4^-$ en la figura 12.10?

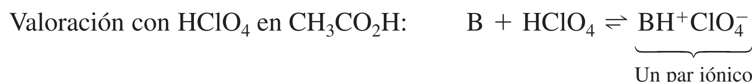
Consideremos ahora una base (como la urea), $(H_2N)_2C{=}O$ ($K_b = 1{,}3 \times 10^{-14}$), que es demasiado débil para dar un punto final claro cuando se valora en agua con un ácido fuerte.



$$\text{Valoración con } HClO_4 \text{ en } H_2O: \qquad B + H_3O^+ \rightleftharpoons BH^+ + H_2O$$

La razón por la que no puede ser detectado el punto final es que la constante de equilibrio de la reacción de valoración no es suficientemente grande. Si se dispusiera de un ácido más fuerte que H_3O^+, la reacción de valoración podría tener una constante de equilibrio suficientemente grande para dar un punto final claro. Si la misma base se disolviera en ácido acético, y se valorase con $HClO_4$ disuelto en ácido acético, se podría observar claramente el punto final. La reacción

Una base demasiado débil para ser valorada con H_3O^+ en agua podría ser valorada con $HClO_4$ en medio acético.



$$\text{Valoración con } HClO_4 \text{ en } CH_3CO_2H: \qquad B + HClO_4 \rightleftharpoons \underbrace{BH^+ClO_4^-}_{\text{Un par iónico}}$$

podría tener una constante de equilibrio grande, porque $HClO_4$ es un ácido mucho más fuerte que H_3O^+. (El producto de esta reacción se escribe como par iónico, porque la constante dieléctrica del ácido acético es demasiado pequeña para permitir que los iones estén separados en gran medida.) Muchas reacciones que no se pueden llevar a cabo en medio acuoso son perfectamente realizables en disolventes no acuosos.[16]

La constante dieléctrica se trata en la nota 4 del capítulo 8.

12.9 Cálculo de curvas de valoración con hojas de cálculo

Este capítulo es decisivo para entender las reacciones químicas que tienen lugar durante una valoración. Sin embargo, las aproximaciones usadas sirven de poco cuando las disoluciones son excesivamente diluidas, o las constantes de equilibrio no son suficientemente grandes, o cuando los valores de K_a son muy próximos, como ocurre en el caso de una proteína. Este apartado deduce ecuaciones válidas para estudiar las valoraciones de una manera general, usando hojas de cálculo.[17] Se deben entender bien los principios, para poder deducir ecuaciones que permitan resolver cualquier problema que se presente.

Valoración de un ácido débil con una base fuerte

Consideremos la valoración de un volumen V_a del ácido HA (de concentración inicial C_a) con un volumen V_b de NaOH de concentración C_b. El balance de cargas de esta disolución es:

$$\text{Balance de cargas:} \qquad [H^+] + [Na^+] = [A^-] + [OH^-]$$

y la concentración de Na^+ es exactamente

$$[Na^+] = \frac{C_bV_b}{V_a + V_b}$$

porque se ha diluido los C_bV_b moles de NaOH en un volumen total $V_a + V_b$. Análogamente, la concentración formal del ácido débil es

$$F_{HA} = [HA] + [A^-] = \frac{C_aV_a}{V_a + V_b}$$

porque hemos diluido C_aV_a moles de HA en un volumen total de $V_a + V_b$.

Ahora bien, usando las ecuaciones de composición en fracciones molares del capítulo 11, según la ecuación 11.18 se cumple que

$$[A^-] = \alpha_{A^-} \cdot F_{HA} = \frac{\alpha_{A^-} \cdot C_aV_a}{V_a + V_b} \qquad \textbf{(12.8)}$$

α_{A^-} = fracción de un ácido en forma de A^-:

$$\alpha_{A^-} = \frac{[A^-]}{F_{HA}}$$

donde $\alpha_{A^-} = K_a/([H^+] + K_a)$ y K_a es la constante de disociación ácida de HA. Sustituyendo las expresiones de $[Na^+]$ y $[A^-]$ en el balance de cargas, resulta

$$[H^+] + \frac{C_bV_b}{V_a + V_b} = \frac{\alpha_{A^-} \cdot C_aV_a}{V_a + V_b} + [OH^-]$$

que se puede transformar en:

Fracción de valoración de un ácido débil por una base fuerte:

$$\phi \equiv \frac{C_bV_b}{C_aV_a} = \frac{\alpha_{A^-} - \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}{1 + \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}} \qquad \textbf{(12.9)}$$

$\phi = C_bV_b/C_aV_a$ es la fracción del volumen de equivalencia

ϕ	Volumen de base
0,5	$V_b = \frac{1}{2}V_e$
1	$V_b = V_e$
2	$V_b = 2V_e$

La ecuación 12.9 es realmente útil. Relaciona el volumen de valorante (V_b) con el pH y un conjunto de constantes. La cantidad ϕ, que es el cociente C_bV_b/C_aV_a, es la fracción valorada o la fracción del volumen hasta el punto de equivalencia, V_e. Cuando $\phi = 1$, el volumen de base añadida, V_b, es igual a V_e. Con la ecuación 12.9 se trabaja en sentido contrario al modo en que estamos acostumbrados a pensar, porque se necesita poner un pH (a la derecha) para obtener un volumen (a la izquierda). Dicho de otra manera: *ponemos una concentración de* H^+ *y obtenemos el volumen de valorante* que produce esa concentración.

Construyamos una hoja de cálculo usando la ecuación 12.9, para calcular la curva de valoración de 50,00 mL del ácido débil MES 0,020 00 M con NaOH 0,100 0 M, que aparece en la figura 12.2, y en la tabla 12.2. El volumen de equivalencia es $V_e = 10{,}00$ mL. Las cantidades que figuran en la ecuación 12.9 son:



Ácido 2-(*N*-morfolin)etanosufónico
MES, $pK_a = 6{,}15$

$C_b = 0{,}1$ $\qquad [H^+] = 10^{-pH}$

$C_a = 0{,}02$ $\qquad [OH^-] = K_w/[H^+]$

$V_a = 50$

$K_a = 7{,}0_8 \times 10^{-7}$ $\qquad \alpha_{A^-} = \dfrac{K_a}{[H^+] + K_a}$

$K_w = 10^{-14}$

pH de entrada $\qquad V_b = \dfrac{\phi C_aV_a}{C_b}$ de salida

La entrada en la hoja de cálculo de la figura 12.11 es pH en la columna B, y la salida es V_b en la columna G. A partir del pH, se calculan los valores de $[H^+]$, $[OH^-]$ y α_{A^-} en las columnas C, D y E. Se usa la ecuación 12.9 en la columna F para hallar la fracción valorada, ϕ, y a partir de este valor se calcula el volumen de valorante, V_b en la columna G.

¿Cómo sabemos los valores que hemos de introducir de pH? El pH de partida se halla por tanteo, introduciendo un pH, y viendo si V_b es positivo o negativo. Con muy pocas pruebas, es muy fácil hallar el pH que verifica $V_b = 0$. En la figura 12.13 vemos que un pH 3,00 es demasiado bajo, porque tanto ϕ como V_b son negativos. Los valores de pH se incrementan como uno desee, de modo que se obtenga una curva de valoración suave. Para ahorrar espacio, en la figura 12.11 sólo se han incluido unos pocos puntos, entre los que se incluye el punto de semivaloración (pH 6,15 $\Rightarrow V_b = 5{,}00$ mL) y el punto final (pH = 9,18 $\Rightarrow V_b = 10{,}00$ mL). Esta hoja de cálculo reproduce la tabla 12.2 sin otras aproximaciones que la de despreciar los coeficientes de actividad. Da resultados correctos, incluso cuando fallan las aproximaciones hechas en la tabla 12.2.


En la figura 12.11 se podría usar la herramienta de Excel BUSCAR OBJETIVO que se describe en la página 198 para variar el pH en la celda B4 hasta que V_b en la celda G4 valga 0.

	A	B	C	D	E	F	G
1	Valoración de un ácido débil con base fuerte						
2							
3	Cb =	pH	[H+]	[OH-]	Alfa(A-)	Fi	Vb (mL)
4	0,1	3,00	1,00E-03	1,00E-11	0,001	-0,049	-0,488
5	Ca =	3,93	1,17E-04	8,51E-11	0,006	0,000	0,001
6	0,02	4,00	1,00E-04	1,00E-10	0,007	0,002	0,020
7	Va =	5,00	1,00E-05	1,00E-09	0,066	0,066	0,656
8	50	6,15	7,08E-07	1,41E-08	0,500	0,500	5,000
9	Ka =	7,00	1,00E-07	1,00E-07	0,876	0,876	8,762
10	7,08E-07	8,00	1,00E-08	1,00E-06	0,986	0,986	9,861
11	Kw =	9,18	6,61E-10	1,51E-05	0,999	1,000	10,000
12	1,00E-14	10,00	1,00E-10	1,00E-04	1,000	1,006	10,059
13		11,00	1,00E-11	1,00E-03	1,000	1,061	10,606
14		12,00	1,00E-12	1,00E-02	1,000	1,667	16,667
15							
16	C4 = 10^-B4						
17	D4 = $A$12/C4						
18	E4 = $A$10/(C4+$A$10)						
19	F4 = (E4-(C4-D4)/$A$6)/(1+(C4-D4)/$A$4) [Ecuación 12,9]						
20	G4 = F4*$A$6*$A$8/$A$4						

Figura 12.11 Hoja de cálculo que usa la ecuación 12.9 para calcular la curva de valoración de 50 mL de ácido débil MES 0,02 M (pK_a = 6,15), con NaOH 0,1 M. Se da como entrada el pH, y la hoja calcula el volumen de base necesario para dar ese pH.

Valoración de un ácido débil con una base débil.

Consideremos la valoración de V_a mL de un ácido HA, de concentración inicial C_a, con V_b mL de la base B de concentración C_b. Sea K_a la constante de disociación ácida de HA, y K_{BH^+} la de BH^+. El balance de cargas es

$$\text{Balance de cargas:} \quad [H^+] + [BH^+] = [A^-] + [OH^-]$$

Como se hizo antes, se puede escribir $[A^-] = \alpha_{A^-} \cdot F_{HA}$, donde $\alpha_{A^-} = K_a/([H^+] + K_a)$ y $F_{HA} = C_aV_a/(V_a + V_b)$.

Se puede escribir una expresión análoga para $[BH^+]$, que es un ácido débil monoprótico. Si el ácido fuera HA, se usaría la ecuación 11.17

α_{HA} = fracción de ácido en la forma HA

$$\alpha_{HA} = \frac{[HA]}{F_{HA}}$$

α_{BH^+} = fracción de base en la forma BH^+

$$\alpha_{BH^+} = \frac{[BH^+]}{F_B}$$

$$[HA] = \alpha_{HA}F_{HA} \qquad \alpha_{HA} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a}$$

donde K_a se aplica al ácido HA. Para el ácido débil BH^+ se escribe

$$[BH^+] = \alpha_{BH^+} \cdot F_B \qquad \alpha_{BH^+} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{BH^+}}$$

donde la concentración formal de base es $F_B = C_bV_b/(V_a + V_b)$.

Introduciendo las expresiones de $[BH^+]$ y $[A^-]$ en el balance de cargas, se obtiene

$$[H^+] + \frac{\alpha_{BH^+} \cdot C_bV_b}{V_a + V_b} = \frac{\alpha_{A^-} \cdot C_aV_a}{V_a + V_b} + [OH^-]$$

que se puede transformar para dar el resultado

Fracción de valoración de un ácido débil con base débil:

$$\phi = \frac{C_bV_b}{C_aV_a} = \frac{\alpha_{A^-} - \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}{\alpha_{BH^+} + \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}} \tag{12.10}$$

La ecuación 12.10 de una base débil es exactamente igual que la ecuación 12.9 para una base fuerte, excepto que en lugar de 1, tiene α_{BH^+} en el denominador.

La tabla 12.6 es muy útil. Las ecuaciones que hay en esta tabla se dedujeron escribiendo un balance de carga en la reacción de valoración, y expresando las concentraciones en función de composiciones en fracciones molares. En la valoración de un ácido diprótico, H_2A, ϕ es la fracción del volumen del primer punto de equivalencia. Cuando $\phi = 2$, estamos en el segundo punto de equivalencia. No debe sorprender que cuando $\phi = 0{,}5$, $pH \approx pK_1$ y cuando $\phi = 1{,}5$, $pH \approx pK_2$. Cuando $\phi = 1$, tenemos la forma intermedia del ácido diprótico, y el $pH \approx \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$.

Tabla 12.6 Ecuaciones de valoración para hojas de cálculo

CÁLCULO DE ϕ

Valoración de ácido fuerte con base fuerte:

$$\phi = \frac{C_bV_b}{C_aV_a} = \frac{1 - \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}{1 + \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}$$

Valoración de ácido débil (HA) con base fuerte:

$$\phi = \frac{C_bV_b}{C_aV_a} = \frac{\alpha_{A^-} - \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}{1 + \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}$$

Valoración de base fuerte con ácido fuerte:

$$\phi = \frac{C_aV_a}{C_bV_b} = \frac{1 + \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}{1 - \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}$$

Valoración de base débil (B) con ácido fuerte:

$$\phi = \frac{C_aV_a}{C_bV_b} = \frac{\alpha_{BH^+} + \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}{1 - \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}$$

Valoración de ácido débil (HA) con base débil (B):

$$\phi = \frac{C_bV_b}{C_aV_a} = \frac{\alpha_{A^-} - \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}{\alpha_{BH^+} + \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}$$

Valoración de base débil (B) con ácido débil (HA):

$$\phi = \frac{C_aV_a}{C_bV_b} = \frac{\alpha_{BH^+} + \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}{\alpha_{A^-} - \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}$$

Valoración de H_2A con base fuerte ($\rightarrow\rightarrow A^{2-}$)

$$\phi = \frac{C_bV_b}{C_aV_a} = \frac{\alpha_{HA^-} + 2\alpha_{A^{2-}} - \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}{1 + \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}$$

Valoración de H_3A con base fuerte ($\rightarrow\rightarrow\rightarrow A^{3-}$)

$$\phi = \frac{C_bV_b}{C_aV_a} = \frac{\alpha_{H_2A^-} + 2\alpha_{HA^{2-}} + 3\alpha_{A^{3-}} - \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}{1 + \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}$$

Valoración de dibase B con ácido fuerte ($\rightarrow\rightarrow BH_2^{2+}$)

$$\phi = \frac{C_aV_a}{C_bV_b} = \frac{\alpha_{BH^+} + 2\alpha_{BH_2^{2+}} + \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}{1 - \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}$$

Valoración de B tribásica con ácido fuerte ($\rightarrow\rightarrow\rightarrow BH_3^{3+}$)

$$\phi = \frac{C_aV_a}{C_bV_b} = \frac{\alpha_{BH^+} + 2\alpha_{BH_2^{2+}} + 3\alpha_{BH_3^{3+}} + \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}{1 - \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}$$

SÍMBOLOS

ϕ = fracción del volumen del primer punto de equivalencia
C_a = concentración inicial del ácido
C_b = concentración inicial de base
α = fracción de disociación del ácido o fracción de asociación de la base
V_a = volumen de ácido
V_b = volumen de base

CÁLCULO DE α

Sistemas monopróticos

$$\alpha_{HA} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} \qquad \alpha_{A^-} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a}$$

$$\alpha_{BH^+} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{BH^+}} \qquad \alpha_B = \frac{K_{BH^+}}{[H^+] + K_{BH^+}}$$

SÍMBOLOS

K_a = constante de disociación ácida de HA
K_{BH^+} = constante de disociación ácida de BH^+ ($= K_w/K_b$)

(continúa)

Tabla 12.6 (continuación) **Ecuaciones de valoración para hojas de cálculo**

Sistemas dipróticos

$$\alpha_{H_2A} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} \qquad \alpha_{HA^-} = \frac{[H^+]K_1}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} \qquad \alpha_{A^{2-}} = \frac{K_1K_2}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2}$$

$$\alpha_{BH_2^{2+}} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} \qquad \alpha_{BH^+} = \frac{[H^+]K_1}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} \qquad \alpha_{B} = \frac{K_1K_2}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2}$$

SÍMBOLOS

K_1 y K_2 del ácido son las constantes de disociación ácida de H_2A y HA^-, respectivamente.

K_1 y K_2 de una base son las constantes de disociación ácida de BH_2^{2+} y BH^+, respectivamente: $K_1 = K_w/K_{b2}$; $K_2 = K_w/K_{b1}$

Sistemas tripróticos

$$\alpha_{H_3A} = \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + [H^+]^2K_1 + [H^+]K_1K_2 + K_1K_2K_3} \qquad \alpha_{H_2A^-} = \frac{[H^+]^2K_1}{[H^+]^3 + [H^+]^2K_1 + [H^+]K_1K_2 + K_1K_2K_3}$$

$$\alpha_{HA^{2-}} = \frac{[H^+]K_1K_2}{[H^+]^3 + [H^+]^2K_1 + [H^+]K_1K_2 + K_1K_2K_3} \qquad \alpha_{A^{3-}} = \frac{K_1K_2K_3}{[H^+]^3 + [H^+]^2K_1 + [H^+]K_1K_2 + K_1K_2K_3}$$

Términos importantes

Efecto nivelador	Función de acidez de Hammett	Indicador
Error de indicador	Gráfico de Gran	Intervalo de transición

Resumen

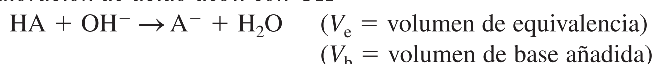
Las ecuaciones clave para calcular las curvas de valoración son las siguientes:

Valoración ácido fuerte-base fuerte


$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

El pH está determinado por la concentración del exceso de H^+ o de OH^-

Valoración de ácido débil con OH^-


$HA + OH^- \rightarrow A^- + H_2O$ (V_e = volumen de equivalencia)
(V_b = volumen de base añadida)

$V_b = 0$: pH determinado por K_a ($HA \overset{K_a}{\rightleftharpoons} H^+ + A^-$)

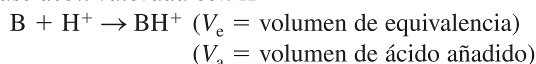
$0 < V_b < V_e$: $pH = pK_a + \log([A^-]/[HA])$

$pH = pK_a$ cuando $V_b = \frac{1}{2}V_e$ (sin tener en cuenta actividades)

A V_e: el pH regido por K_b ($A^- + H_2O \overset{K_b}{\rightleftharpoons} HA + OH^-$)

Después de V_e: pH determinado por el exceso de OH^-

Base débil valorada con H^+


$B + H^+ \rightarrow BH^+$ (V_e = volumen de equivalencia)
(V_a = volumen de ácido añadido)

$V_a = 0$: pH determinado por K_b ($B + H_2O \overset{K_b}{\rightleftharpoons} BH^+ + OH^-$)

$0 < V_a < V_e$: $pH = pK_{BH^+} + \log([B]/[BH^+])$

$pH = pK_{BH^+}$ cuando $V_a = \frac{1}{2}V_e$

A V_e: pH determinado por K_{BH^+} ($BH^+ \overset{K_{BH^+}}{\rightleftharpoons} B + H^+$)

Después de V_e: pH determinado por el exceso de H^+

H_2A valorado con OH^-


$H_2A \xrightarrow{OH^-} HA^- \xrightarrow{OH^-} A^{2-}$

Volúmenes de equivalencia: $V_{e2} = 2V_{e1}$

$V_b = 0$: pH determinado por K_1 ($H_2A \overset{K_1}{\rightleftharpoons} H^+ + HA^-$)

$0 < V_b < V_{e1}$: $pH = pK_1 + \log([HA^-]/[H_2A])$

$pH = pK_1$ cuando $V_b = \frac{1}{2}V_{e1}$

A V_{e1}: $[H^+] = \sqrt{\dfrac{K_1K_2F' + K_1K_w}{K_1 + F'}}$

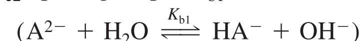
$\Rightarrow pH \approx \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$

F' = concentración formal de HA^-

$V_{e1} < V_b < V_{e2}$: $pH = pK_2 + \log([A^{2-}]/[HA^-])$

$pH = pK_2$ cuando $V_b = \frac{3}{2}V_{e1}$

A V_{e2}: pH regido por K_{b1}


($A^{2-} + H_2O \overset{K_{b1}}{\rightleftharpoons} HA^- + OH^-$)

Después de V_{e2}: pH determinado por el exceso de OH^-

Comportamiento de las derivadas en los puntos de equivalencia

Derivada primera: $\Delta pH/\Delta V$ es un máximo

Derivada segunda: $\Delta(\Delta pH/\Delta V)/\Delta V = 0$

Gráfico de Gran

Representación de $V_b \cdot 10^{-pH}$ frente a V_b

Abscisa en el origen $= V_e$; pendiente $= -K_a\gamma_{HA}/\gamma_{A^-}$

K_a = constante de disociación ácida

γ = coeficiente de actividad

Elección de un indicador: El intervalo de transición del color debe ajustarse al pH de V_e. Preferiblemente, el cambio de color debe producirse por completo dentro del salto de la curva de valoración.

Ejercicios

12.A. Calcular el pH en cada uno de los siguientes puntos de la valoración de 50,00 mL de 0,010 0 M NaOH con HCl 0,100 M. Volúmenes añadidos de ácido: 0,00, 1,00, 2,00, 3,00, 4,00, 4,50, 4,90, 4,99, 5,00, 5,01, 5,10, 5,50, 6,00, 8,00 y 10,00. Trazar un gráfico de pH frente al volumen de HCl añadido.

12.B. Calcular el pH para cada uno de los siguientes puntos al valorar 50,0 mL de ácido fórmico 0,050 0 M con KOH 0,050 0 M. Volumen añadido de base: 0,0, 10,0, 20,0, 25,0, 30,0, 40,0, 45,0, 48,0, 49,0, 49,9, 50,0, 50,5, 51,0, 52,0, 55,0 y 60,0 mL. Trazar un gráfico de pH frente a V_b.

12.C. Calcular el pH para cada uno de los puntos indicados al valorar 100,0 mL de cocaína 0,100 M (apartado 10.4, $K_b = 2{,}6 \times 10^{-6}$) con HNO_3 0,200 M. Los puntos son V_a = 0,0, 10,0, 20,0, 25,0, 30,0, 40,0, 49,0, 49,9, 50,0, 50,1, 51,0 y 60,0 mL. Trazar un gráfico de pH frente a V_a.

12.D. Considerar la valoración de 50,0 mL de ácido malónico 0,050 0 M, con NaOH 0,100 M. Calcular el pH para cada uno de los puntos indicados, y esbozar la curva de valoración: V_b = 0,0, 8,0, 12,5, 19,3, 25,0, 37,5, 50,0 y 56,3 mL.

12.E. Escribir las reacciones químicas, con las estructuras de los reactivos y productos, que tienen lugar cuando el aminoácido histidina se valora con ácido perclórico. (La histidina es una molécula que no tiene carga neta.) Se valoran 25,0 mL de histidina 0,050 0 M con $HClO_4$ 0,050 0 M. Calcular el pH para los siguientes valores de V_a: 0, 4,0, 12,5, 25,0, 26,0 y 50,0 mL.

12.F. Escoger los indicadores adecuados de la tabla 12.4 para las valoraciones de las figuras 12.1 y 12.2, y para la curva de pK_a de la figura 12.3. Seleccionar un indicador diferente para cada valoración, indicando qué cambio de color indicaría el punto final.

12.G. Al valorar 100,0 mL de un ácido débil con NaOH 0,093 81 M se precisan 27,63 mL para alcanzar el punto de equivalencia. El pH en el punto de equivalencia es 10,99. ¿Cuál sería el pH después de añadir 19,47 mL de NaOH?

12.H. Se valora una disolución de ácido débil HA 0,100 M con NaOH 0,100 M. El pH medido a $V_b = \frac{1}{2}V_e$ es 4,62. Usando correctamente coeficientes de actividad, calcular pK_a. El tamaño del anión A^- es 450 pm.

12.I. *Detección del punto final a partir de medidas de pH*. Los datos en torno al segundo punto final, que se observan en la figura 12.6, son los que figuran en la tabla adjunta.

V_b (μL)	pH	V_b (μL)	pH
107	6,921	117	7,878
110	7,117	118	8,090
113	7,359	119	8,343
114	7,457	120	8,591
115	7,569	121	8,794
116	7,705	122	8,952

a) Preparar una tabla análoga a la tabla 12.3, donde aparezca la primera y segunda derivada. Representar las dos derivadas frente a V_b, y localizar el punto final utilizando una y otra.
b) Preparar un gráfico de Gran semejante al de la figura 12.8. Usar el método de los mínimos cuadrados para hallar la mejor recta, y a partir de ella el punto final. Hay que elegir los puntos adecuados para determinar la «recta».

12.J. *Error de indicador*. Consideremos la valoración de la figura 12.2, en la que el pH del punto de equivalencia, según la tabla 12.2, es 9,18 a un volumen añadido de reactivo de 10,00 mL.

a) Supongamos que se usa la transición del amarillo al azul del indicador azul de timol para detectar el punto final. Según la tabla 12.4, la última traza de verde desaparece a un pH próximo a 9,6. ¿Qué volumen de base se necesita para alcanzar el pH 9,6? La diferencia entre este volumen y 10 mL es el error de indicador.
b) Si se usa rojo de cresol con un cambio de color a pH 8,8, ¿cuál sería el error de indicador?

12.K. *Espectrofotometría con indicadores.*† Los indicadores ácido-base son también ácidos o bases. Consideremos un indicador HIn, que se disocia según la ecuación



$$HIn \overset{K_a}{\rightleftharpoons} H^+ + In^-$$

La absortividad molar, ε, es 2 080 M^{-1} cm^{-1} para HIn y 14 200 M^{-1} cm^{-1} para In^-, a la longitud de onda 440 nm.

a) Escribir una expresión de la absorbancia a 440 nm de una disolución que contiene HIn, con una concentración [HIn], e In^-, con una concentración [In^-]. Suponer que el camino óptico es 1,000 cm. Tener en cuenta que la absorbancia es aditiva, es decir, la absorbancia total es la suma de las absorbancias de todos los componentes.
b) Una disolución que contiene el indicador en una concentración formal $1{,}84 \times 10^{-4}$ M se ajusta a pH 6,23, y presenta una absorbancia de 0,868 a 440 nm. Calcular el pK_a de este indicador.

†Este ejercicio está basado en la ley de Beer, que se ve en el apartado 18.2.

Problemas

Valoración de ácido fuerte con base fuerte

12.1. Distinguir los términos *punto final* y *punto de equivalencia.*

12.2. Se valoran 100,0 mL de NaOH 0,100 M con HBr 1,00 M. Hallar el pH para los siguientes volúmenes de ácido añadido, y trazar un gráfico de pH frente a V_a: V_a = 0, 1, 5, 9, 9,9, 10, 10,1 y 12 mL.

12.3. ¿Por qué la curva de una valoración ácido-base (pH frente a mL de valorante) tiene un cambio brusco en el punto de equivalencia?

Valoración de ácido débil con base fuerte

12.4. Trazar la forma general de una curva de valoración de un ácido débil con una base fuerte. Explicar (con palabras) qué reacción química rige el pH en cada una de las cuatro regiones distintas de la curva.

12.5. ¿Por qué no es práctico valorar un ácido o una base que es demasiado débil o está demasiado diluida?

12.6. Se valora un ácido débil HA ($pK_a = 5,00$) con KOH 1,00 M. La disolución ácida tiene un volumen de 100,0 mL y una molaridad de 0,100 M. Hallar el pH para los siguientes volúmenes de base añadida, y trazar un gráfico de pH frente a V_b: V_b = 0, 1, 5, 9, 9,9, 10, 10,1 y 12 mL.

12.7. Al valorar un ácido débil HA con NaOH, ¿en qué fracción de V_e se cumple que pH = $pK_a - 1$? ¿Qué fracción de V_e corresponde a pH = $pK_a + 1$? Usar estos dos puntos, y además los correspondientes a $V_b = 0$, $1/2\ \frac{1}{2}V_e$, V_e y $1/2\ V_e$, para trazar de forma aproximada la curva cuando se valoran 100 mL de bromuro de anilinio («aminobenceno·HBr») 0,100 M con NaOH 0,100 M.

12.8. ¿Cuál es el pH en el punto de equivalencia cuando se valora ácido hidroxiacético 0,100 M con KOH 0,050 0 M?

12.9. Hallar la constante de equilibrio de la reacción de MES (tabla 10.2) con NaOH.

12.10. Cuando se añaden a 22,63 mL de disolución acuosa de NaOH 1,214 g de ácido ciclohexilaminoetanosulfónico (MF 207,29, estructura en la tabla 10.2) disueltos en 41,37 mL agua, el pH resultante es 9,24. Calcular la molaridad del NaOH.

12.11. *Usando los coeficientes de actividad* calcular exactamente el pH de la disolución resultante al mezclar 10,0 mL de bromuro de trimetilamonio 0,100 M y 4,0 mL de NaOH 0,100 M.

Valoración de ácido débil con base fuerte

12.12. Esbozar la forma general de la curva de valoración de una base débil con un ácido fuerte. Explicar (con palabras) qué reacción química rige el pH en cada una de las cuatro regiones que se pueden distinguir en la curva.

12.13. ¿Por qué cuando se valora una base débil con un ácido fuerte el pH del punto de equivalencia necesariamente es menor que 7?

12.14. Se valora una alícuota de 100,0 mL de una base débil B (pK_b = 5,00) 0,100 M con $HClO_4$ 1,00 M. Hallar el pH después de añadir los siguientes volúmenes de ácido, y representar gráficamente el pH frente al volumen añadido. V_a = 0, 1, 5, 9, 9,9, 10, 10,1 y 12 mL.

12.15. ¿En qué punto de la valoración de una base débil con un ácido fuerte se logra la máxima capacidad tampón? Este es el punto en que una pequeña adición de ácido ocasiona el menor cambio posible de pH.

12.16. ¿Cuál es la constante de equilibrio de la reacción entre la bencilamina y HCl?

12.17. Se valora una disolución que contiene 50,0 mL de bencilamina 0,031 9 M con HCl 0,050 0 M. Calcular el pH después de añadir los siguientes volúmenes de ácido: V_a = 0, 12,0, $\frac{1}{2}V_e$, 30,0, V_e y 35,0 mL.

12.18. Calcular el pH de la disolución que resulta al mezclar 50,00 mL de NaCN 0,100 M con

a) 4,20 mL de ácido perclórico 0,438 M.
b) 11,82 mL de ácido perclórico 0,438 M.
c) ¿Cuál es el p H del punto de equivalencia usando ácido perclórico 0,438 M?

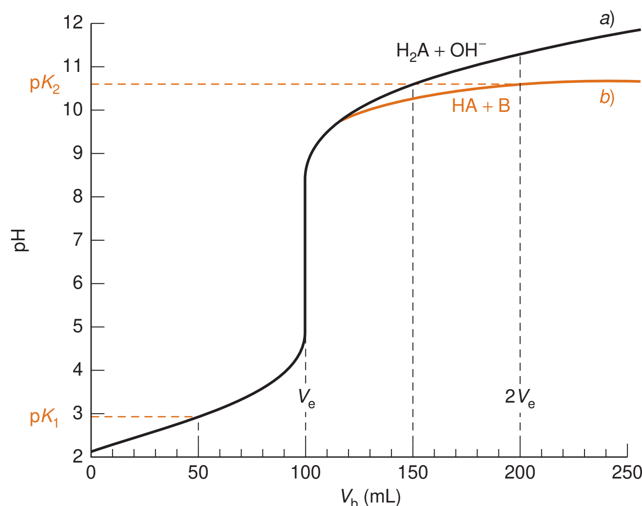
Valoraciones en sistemas dipróticos

12.19. Esbozar la forma general de la curva de valoración de un ácido diprótico débil con NaOH. Explicar (con palabras) qué reacción química rige el pH en cada una de las distintas regiones de la curva.

12.20. Al principio de este capítulo se muestra la curva de valoración de un enzima. ¿Está la molécula cargada positivamente, negativamente, o es neutra y está en su punto isoiónico? ¿Cómo se puede saber?

12.21. La base Na^+A^-, cuyo anión es dibásico se valora con HCl para dar la curva b de la figura 12.4. ¿El primer punto de equivalencia es un punto isoeléctrico o un punto isoiónico?

12.22. La figura adjunta compara la valoración de un ácido monoprótico débil con una base monoprótica débil, y la valoración de un ácido diprótico con una base fuerte.



a) Valoración de 100 mL de H_2A 0,050 M (pK_1 = 2,86, pK_2 = 10,64) con NaOH 0,050 M. *b)* Valoración de 100 mL del ácido débil HA (0,050 M, pK_a = 2,86) con la base débil B (0,050 M, pK_b = 3,36).

a) Escribir la reacción entre el ácido débil y la base débil, y demostrar que la constante de equilibrio es $10^{7,78}$. Este valor tan grande significa que la reacción tiene lugar «por completo» después de cada adición de reactivo.
b) ¿Por qué el pK_2 corta la curva superior en $\frac{3}{2}V_e$, y a la curva inferior en $2V_e$? En la curva inferior, «pK_2» es el pK_a del ácido, BH^+.

12.23. Se valora el compuesto dibásico B (pK_{b1} 4,00 pK_{b2} 8,00) con HCl 1,00 M. La disolución inicial de B es 0,100 M, y tiene un volumen de 100,0 mL. Hallar el pH para los siguientes volúmenes de ácido añadido, y representar gráficamente pH frente el volumen añadido : V_a = 0, 1, 5, 9, 10, 11, 15, 19, 20 y 22 mL.

12.24. Se valora una alícuota de 100,0 mL del ácido diprótico H_2A 0,100 M (pK_1 = 4,00, pK_2 = 8,00) con NaOH 1,00 M. Hallar el pH para los siguientes volúmenes añadidos de base, y representar gráficamente pH frente a V_b: V_b = 0, 1, 5, 9, 10, 11, 15, 19, 20 y 22 mL.

12.25. Calcular el pH a intervalos de 10,0 mL (desde 0 a 100 mL) al valorar 40,0 mL de piperacina 0,100 M con HCl 0,100 M. Representar pH frente a V_a.

12.26. Calcular el pH cuando se valoran 25,0 mL de 2-aminofenol 0,020 0 M con 10,9 mL de $HClO_4$ 0,015 0 M.

12.27. Se valoran 50,0 mL de glicinato sódico, $H_2NCH_2CO_2Na$, 0,100 M con HCl 0,100 M.

a) Calcular el pH en el segundo punto de equivalencia.

b) Demostrar que el método aproximado de cálculo explicado da valores incorrectos de pH (sin sentido físico) a V_a = 90,0 y a V_a = 101,0 mL.

12.28. Se valora hasta su primer punto de equivalencia una disolución de ácido glutámico 0,100 M (la molécula no tiene carga neta) con RbOH 0,025 0 M.

a) Escribir las estructuras de los reactivos y de los productos.

b) Calcular el pH en el primer punto de equivalencia.

12.29. Hallar el pH del punto de equivalencia cuando se valora una disolución de tirosina 0,010 0 M con $HClO_4$ 0,004 00 M.

12.30. Este problema se refiere al aminoácido cisteína que representaremos abreviadamente por H_2C.

a) Se prepara una disolución 0,030 0 M disolviendo cisteína de potasio, K_2C, en agua. Se valoran 40,0 mL de esta disolución con $HClO_4$ 0,060 0 M. Calcular el pH del primer punto de equivalencia.

b) Calcular el cociente $[C^{2-}]/[HC^-]$ en una disolución de bromuro de cisteinio 0,050 0 M (la sal es $H_3C^+Br^-$).

12.31. ¿Cuántos gramos de oxalato de dipotasio (MF 166,22) se tienen que añadir a 20,0 mL de $HClO_4$ 0,800 M para dar un pH de 4,40, cuando la disolución se diluye a 500 mL?

12.32. Cuando se añaden 5,00 mL de NaOH 0,103 2 M a 0,112 3 g de alanina (MF 89,094) disueltos en 100,0 mL de KNO_3 0,10 M, el pH medido es 9,57. *Usar coeficientes de actividad* para hallar el pK_2 exacto de la alanina. Suponer que la fuerza iónica de la disolución es 0,10 M, y que la forma iónica de la alanina tiene un coeficiente de actividad de 0,77.

Detección del punto final con un electrodo de pH

12.33. ¿Para qué sirve un gráfico de Gran?

12.34. Dados los valores que se indican en la tabla de la valoración de 100,00 mL de un ácido débil con NaOH, hallar el punto final mediante un gráfico de Gran, usando los puntos correspondientes a los últimos volúmenes a partir del 10% del V_e .

mL NaOH	pH	mL NaOH	pH	mL NaOH	pH
0,00	4,14	20,75	6,09	22,70	6,70
1,31	4,30	21,01	6,14	22,76	6,74
2,34	4,44	21,10	6,15	22,80	6,78
3,91	4,61	21,13	6,16	22,85	6,82
5,93	4,79	21,20	6,17	22,91	6,86
7,90	4,95	21,30	6,19	22,97	6,92
11,35	5,19	21,41	6,22	23,01	6,98
13,46	5,35	21,51	6,25	23,11	7,11
15,50	5,50	21,61	6,27	23,17	7,20
16,92	5,63	21,77	6,32	23,21	7,30
18,00	5,71	21,93	6,37	23,30	7,49
18,35	5,77	22,10	6,42	23,32	7,74
18,95	5,82	22,27	6,48	23,40	8,30
19,43	5,89	22,37	6,53	23,46	9,21
19,93	5,95	22,48	6,58	23,55	9,86
20,48	6,04	22,57	6,63		

12.35. Preparar un gráfico de segunda derivada para hallar el punto final de la valoración cuyos datos se indican a continuación.

mL NaOH	pH	mL NaOH	pH	mL NaOH	pH
10,679	7,643	10,725	6,222	10,750	4,444
10,696	7,447	10,729	5,402	10,765	4,227
10,713	7,091	10,733	4,993		
10,721	6,700	10,738	4,761		

Detección del punto final con indicadores

12.36. Explicar el origen de la regla elemental de que el color de un indicador cambia en el intervalo pK_{HIn} ± 1.

12.37. ¿Por qué cambia de color un indicador escogido adecuadamente cerca del punto de equivalencia en una valoración?

12.38. El pH de las vesículas microscópicas (compartimientos) de las células vivas se puede estimar inyectándoles un indicador (HIn) y midiendo el cociente $[In^-]/[HIn]$ del espectro del indicador que se encuentra dentro de la vesícula. Explicar qué información nos proporciona sobre el pH.

12.39. Escribir la fórmula de un compuesto con pK_a negativo.

12.40. Considerar la valoración de la figura 12.2, cuyo punto de equivalencia, según los cálculos, se presenta a pH 9,18. Si se usa azul de timol como indicador, ¿qué color se observará a lo largo de la mayor parte de la valoración antes del punto de equivalencia? ¿Y en el punto de equivalencia? ¿Y después del punto de equivalencia?

12.41. ¿Qué color se espera observar en el caso del indicador púrpura de cresol (tabla 12.4) a los siguientes valores de pH? ***a)*** 1,0; ***b)*** 2,0; ***c)*** 3,0.

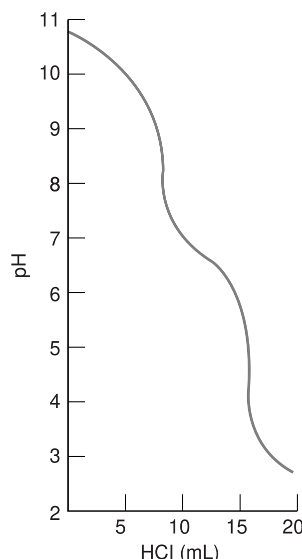
12.42. El rojo de cresol tiene *dos intervalos de transición*, como aparece en la tabla 12.4. ¿Qué color se esperaría a los siguientes valores de pH? ***a)*** 0; ***b)*** 1; ***c)*** 6; ***d)*** 9.

12.43. ¿Sería siempre útil en la valoración de un ácido débil con una base fuerte el indicador verde de bromocresol, que tiene un intervalo de transición 3,8-5,4?

12.44. ***a)*** ¿Cuál es el pH en el punto de equivalencia cuando se valora NaF 0,300 M con $HClO_4$ 0,600 M?

b) ¿Por qué un indicador de punto final probablemente no sería útil en esta valoración?

12.45. En la figura adjunta se muestra la curva de valoración de Na_2CO_3 con HCl. Suponer que en la disolución de valoración hay *tanto* fenolftaleína *como* verde de bromocresol. Decir qué colores se espera observar después de añadir los siguientes volúmenes de HCl. ***a)*** 2 mL; ***b)*** 10 mL; ***c)*** 19 mL.



12.46. En la determinación de nitrógeno por el método Kjeldahl (reacciones 7.3 a 7.5), el producto final es una disolución de NH_4^+ en HCl. Es, pues, necesario valorar el HCl sin valorar los iones NH_4^+.

a) Calcular el pH de una disolución pura de NH_4Cl 0,010 M.

b) Seleccionar un indicador que permitiera valorar el HCl, pero no el NH_4^+.

12.47. Una muestra de 10,231 g de un limpiacristales que contiene amoniaco se diluye con 39,466 g de agua. A continuación, se valoran 4,373 g de la disolución con 14,22 mL de HCl 0,106 3 M hasta alcanzar el punto final del verde de bromocresol. Hallar el % de amoniaco (MF 17,031) en el limpiacristales.

Notas prácticas y efecto nivelador

12.48. Dar el nombre y la fórmula de un patrón primario para estandarizar ***a)*** HCl y ***b)*** NaOH.

12.49. ¿Por qué es más exacto usar un patrón primario de masa equivalente alta (masa requerida para dar o consumir un mol de protones) que uno de masa equivalente baja?

12.50. Explicar por qué se usa hidrogenoftalato de potasio para estandarizar una disolución de NaOH.

12.51. Se prepara una disolución con 1,023 g de patrón primario TRIS (tabla 12.5) y 99,367 g de agua. Se valoran 4,963 g de esta disolución con 5,262 g de HNO_3(aq) hasta alcanzar el punto final del rojo de metilo. Calcular la concentración del HNO_3 (expresada en mol HNO_3/kg de disolución).

12.52. Según la lectura de la balanza hemos pesado 1,023 g de TRIS para estandarizar una disolución de HCl. Usando la corrección del efecto boya del apartado 2.3 y la densidad, que aparece en la tabla 12.5, ¿cuántos gramos se han pesado realmente? El volumen de HCl necesario para reaccionar con el TRIS son 28,37 mL. ¿Introduce la corrección del efecto boya un error aleatorio o un error sistemático en el cálculo de la molaridad del HCl? ¿Cuál es el valor del error expresado en %? ¿La molaridad calculada del HCl es mayor o menor que la verdadera molaridad?

12.53. Se prepara una disolución disolviendo 0,194 7 g de HgO (tabla 12.5) en 20 mL de agua que contienen 4 g de KBr. La valoración con HCl precisa 17,98 mL para alcanzar el punto final utilizando fenolftaleína. Calcular la molaridad del HCl.

12.54. ¿Cuántos gramos de hidrogenoftalato potásico hay que pesar para estandarizar una disolución de NaOH aproximadamente 0,05 M, si se desean gastar unos 30 mL de base en su valoración?

12.55. El HCl de punto de ebullición constante se puede usar como un patrón primario en valoraciones ácido-base. Cuando destila un HCl (MF 36,461) de aproximadamente 20% p, la composición del destilado varía de una forma regular con la presión barométrica, como consta en la siguiente tabla:

P (Torr)	HCl[a] (g/100 g de disolución)
770	20,196
760	20,220
750	20,244
740	20,268
730	20,292

a. La composición del destilado está tomada de C. W. FOULK y M. HOLLINGSWORTH, *J. Am. Chem. Soc.*, **1923**, *45*, 1223, corregidos los datos atendiendo a las masas atómicas actuales.

Suponer que se recoge HCl de punto de ebullición constante a 746 torr.

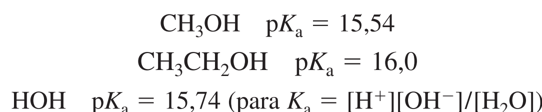
a) Representar los datos de la tabla, y hallar la concentración en % p del HCl recogido a 746 torr.

b) ¿Qué masa de destilado (pesada al aire usando pesas de densidad 1,0 g/mL) se debe disolver en 1,000 0 L para preparar HCl 0,100 00 M?

La densidad del destilado en todo el intervalo de la tabla es aproximadamente 1,096 g/mL. Se necesita la densidad para cambiar la masa medida en vacío a la masa medida en aire. Véase el apartado 2.3 para las correcciones del efecto boya.

12.56. ¿Qué significa el efecto nivelador?

12.57. Considerando los p*K* que se indican,[18] explicar por qué el metóxido sódico diluido ($NaOCH_3$) y el etóxido sódico ($NaOCH_2CH_3$) se nivelan a la misma fuerza básica en disoluciones acuosas. Escribir las reacciones químicas que tienen lugar cuando estas bases se añaden al agua.



$$CH_3OH \quad pK_a = 15{,}54$$
$$CH_3CH_2OH \quad pK_a = 16{,}0$$
$$HOH \quad pK_a = 15{,}74 \text{ (para } K_a = [H^+][OH^-]/[H_2O])$$

12.58. La base B es demasiado débil para que pueda valorarse en disolución acuosa.

***a*)** ¿Qué disolvente, piridina o ácido acético, sería el más indicado para valorar B con $HClO_4$? ¿Por qué?

***b*)** ¿Qué disolvente sería más indicado para valorar un ácido muy débil con hidróxido de tetrabutilamonio? ¿Por qué?

12.59. Explicar por qué el amiduro de sodio ($NaNH_2$) y el fenil-litio se nivelan a la misma fuerza básica en disolución acuosa. Escribir las reacciones químicas que tienen lugar cuando se añaden a agua.

12.60. La piridina está semiprotonada en disolución acuosa de tampón fosfato a pH 5,2. Si se mezclan 40 mL de tampón fosfato con 55 mL de metanol, el tampón debe tener un pH de 3,2 para que la piridina esté semiprotonada. Sugerir una explicación.

Cálculo de curvas de valoración con hojas de cálculo

12.61. Deducir la siguiente ecuación, semejante a la de la tabla 12.6, para la valoración del hidrogenoftalato de potasio (K^+HP^-) con NaOH:

$$\phi = \frac{C_b V_b}{C_a V_a} = \frac{\alpha_{HP^-} + 2\alpha_{P^{2-}} - 1 - \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}{1 + \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}$$

12.62. *Influencia del pK_a en la valoración de un ácido débil con base fuerte*. Usando la ecuación 12.9 en una hoja de cálculo, como la de la figura 12.11, calcular y representar la familia de curvas que se encuentran a la izquierda de la figura 12.3. Para un ácido fuerte, escoger un valor de K_a grande, p.ej. $K_a = 10^2$, es decir p$K_a = -2$.

12.63. *Influencia de la concentración en la valoración de un ácido débil con base fuerte.* Usar la hoja de cálculo del problema anterior para preparar una familia de curvas de valoración para pK_a = 6, con las siguientes combinaciones de concentraciones: ***a*)** C_a = 20 mM, C_b = 100 mM; ***b*)** C_a = 2 mM, C_b = 10 mM; ***c*)** C_a = 0,2 mM, C_b = 1 mM.

12.64. *Influencia del pK_b en la valoración de una base débil con un ácido fuerte.* Usando la ecuación apropiada de la tabla 12.6, preparar una hoja de cálculo para calcular y representar una familia de curvas, semejante a las que constan a la izquierda de la figura 12.3, para la valoración de 50,0 mL de B 0,020 0 M (pK_b = −2,00, 2,00, 4,00, 6,00, 8,00 y 10,00) con HCl 0,100 M (el valor pK_b = −2,00 indica una base fuerte). En la expresión de α_{BH^+}, $K_{BH^+} = K_w/K_b$.

12.65. *Valoración de ácido débil con base débil.*

***a*)** Usar una hoja de cálculo para preparar una familia de curvas de valoración de 50,0 mL de HA 0,020 0 M (pK_a = 4,00) con B 0,100 M (pK_b = 3,00, 6,00 y 9,00).

***b*)** Escribir la reacción ácido-base que tiene lugar cuando se mezcla ácido acético y benzoato sódico (la sal del ácido benzoico), y hallar la constante de equilibrio de la reacción. Hallar el pH de la disolución preparada al mezclar 212 mL de ácido acético 0,200 M con 325 mL de benzoato sódico 0,500 M.

12.66. *Valoración de un ácido diprótico con una base fuerte.* Usar una hoja de cálculo para preparar una familia de curvas al valorar 50 mL de H_2A 0,200 M con NaOH 0,100 M. Considerar los siguientes casos: ***a*)** pK_1 = 4,00, pK_2 = 8,00; ***b*)** pK_1 = 4,00, pK_2 = 6,00; ***c*)** pK_1 = 4,00, pK_2 = 5,00.

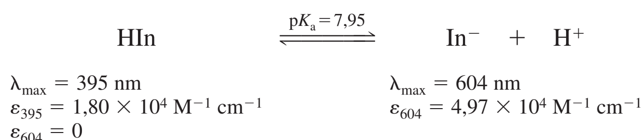
12.67. *Valoración de nicotina con ácido fuerte.* Preparar una hoja de cálculo para reproducir la curva inferior de la figura 12.4.

12.68. *Valoración de un ácido triprótico con una base fuerte.* Preparar una hoja de cálculo para representar la valoración de 50,0 mL de histidina·2HCl 0,020 0 M con NaOH 0,100 M. Aplicar al ácido histidina·2HCl la ecuación de ácidos tripróticos de la tabla 12.6.

12.69. *Un sistema tetraprótico.* Escribir una ecuación para la valoración de una base tetrabásica con un ácido fuerte ($B + H^+ \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow BH_4^{4+}$). Se puede deducir con la ayuda de la tabla 12.6, o a partir del balance de cargas de la reacción de valoración. Usar una hoja de cálculo para representar la curva de valoración de 50,0 mL de pirofosfato sódico 0,020 0 M con $HClO_4$ 0,100 M. El pirofosfato es el anión del ácido pirofosfórico.

Uso de la ley de Beer con indicadores

12.70. Las propiedades espectrofotométricas de un indicador determinado son las siguientes:†



$$HIn \underset{}{\overset{pK_a = 7{,}95}{\rightleftharpoons}} In^- + H^+$$

λ_{max} = 395 nm | λ_{max} = 604 nm
$\varepsilon_{395} = 1{,}80 \times 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1}$ | $\varepsilon_{604} = 4{,}97 \times 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1}$
$\varepsilon_{604} = 0$

Una disolución de 20,0 mL, que contiene un indicador $1{,}40 \times 10^{-5}$ M y ácido bencen-1,2,3-tricarboxílico 0,050 0 M, se trata con 20,0 mL de disolución acuosa de KOH. La disolución resultante tiene una

†Este problema está basado en la ley de Beer que se trata en el apartado 18.2.

absorbancia de 0,118 a 604 nm en una cubeta de 1,00 cm. Calcular la molaridad de la disolución de KOH.

12.71. Cierto indicador ácido-base existe en tres formas coloreadas distintas[†]

$$H_2In \underset{}{\overset{pK_1 = 1,00}{\rightleftharpoons}} HIn^- \underset{}{\overset{pK_2 = 7,95}{\rightleftharpoons}} In^{2-}$$

H_2In	HIn^-	In^{2-}
λ_{max} = 520 nm	λ_{max} = 435 nm	λ_{max} = 572 nm
$\varepsilon_{520} = 5,00 \times 10^4$	$\varepsilon_{435} = 1,80 \times 10^4$	$\varepsilon_{572} = 4,97 \times 10^4$
Rojo	Amarillo	Rojo
$\varepsilon_{435} = 1,67 \times 10^4$	$\varepsilon_{520} = 2,13 \times 10^3$	$\varepsilon_{520} = 2,50 \times 10^4$
$\varepsilon_{572} = 2,03 \times 10^4$	$\varepsilon_{572} = 2,00 \times 10^2$	$\varepsilon_{435} = 1,15 \times 10^4$

Las unidades de la absortividad molar, ε, son $M^{-1}\,cm^{-1}$. Se mezclan 10,0 mL de una disolución indicadora $5,00 \times 10^{-4}$ M y 90,0 mL de tampón fosfato (pH 7,50) 0,1 M. Calcular la absorbancia de esta disolución a 435 nm en una cubeta de 1,00 cm.

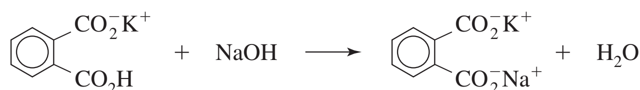
[†]Este problema está basado en la ley de Beer que se trata en el apartado 18.2.

Procedimento de referencia: Preparación de un ácido y base estándar

Disolución estándar de NaOH 0,1 M

1. Preparar primero una disolución acuosa de NaOH al 50% p, y después dejarla en reposo. El carbonato sódico es insoluble en esta disolución, y precipita. La disolución se guarda en un frasco de polietileno bien cerrado, y se trata cuidadosamente para evitar que se remueva el precipitado cuando se tome líquido sobrenadante. La densidad de esta disolución es, aproximadamente, 1,50 g/mL.

2. Secar a 110 °C durante 1 h hidrogenoftlato de potasio de calidad estándar primario, y mantenerlo luego en un desecador.



Hidrogenoftlato de potasio
MF 204,221

3. Hervir 1 L de agua durante 5 min para expulsar el CO_2. Verter el agua en un frasco de polietileno, que debe quedar bien cerrado, siempre que sea posible. Calcular el volumen de la disolución acuosa de NaOH del 50% p que se necesita para preparar un litro de NaOH, ~ 0,1 M. Usar una probeta para medir esta disolución concentrada de NaOH, y añadirla al frasco con agua. Homogeneizar la mezcla y dejar enfriar la disolución a temperatura ambiente (preferiblemente durante toda la noche).

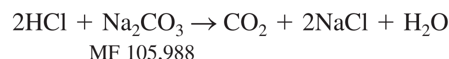
4. Pesar 4 muestras de hidrogenoftalato potásico en sendos Erlenmeyers de 125 mL, y disolverlas con unos 25 mL de agua destilada. Cada muestra debe contener una cantidad de sólido capaz de reaccionar con unos 25 mL de NaOH 0,1 M. Añadir tres gotas de indicador fenolftaleína (tabla 12.4) a cada Erlenmeyer, y valorar uno de ellos rápidamente para hallar el punto final aproximado. La bureta se debe tapar con un tapón que no ajuste por completo, para minimizar la entrada de CO_2.

5. Calcular el volumen de NaOH necesario para cada una de las otras tres muestras, y valorarlas con cuidado. Durante cada valoración, inclinar y girar periódicamente el Erlenmeyer, para recoger todo el líquido que pueda adherirse a las paredes, volviéndolo al seno de la disolución. Cuando se esté muy cerca del punto final, se debe añadir el valorante en fracciones de menos de una gota. Para conseguir eso, suspender cuidadosamente una fracción de gota de la punta de la bureta, y tocar con ella la pared interior del Erlenmeyer, añadiéndola al resto de la disolución inclinando el Erlenmeyer con cuidado y dando un giro suave a la disolución. Como punto final se toma la primera aparición de un tenue color rosa que persiste durante 15 s. (El color desaparece lentamente a medida que se disuelve en la disolución CO_2 atmosférico.)

6. Calcular la molaridad media, la desviación estándar, y la desviación estándar relativa ($s/\bar{x}$). Si se ha trabajado con cuidado, la desviación estándar relativa debe ser < 0,2 %.

Disolución estándar de HCl 0,1 M

1. En las guardas posteriores del libro se indica que 8,2 mL HCl concentrado (~ 37% en peso) disueltos en un litro de agua destilada producen una disolución de HCl ~ 0,1 M. Midiendo el HCl concentrado con una probeta, preparar esta disolución en una botella de plástico provista de tapón.
2. Secar carbonato sódico, de calidad patrón primario, a 110 °C durante 1 h, y enfriarlo en un desecador.
3. Pesar 4 muestras de una cantidad tal de Na_2CO_3 que consuma unos 25 mL de HCl 0,1 M, y pasar cada una de ellas a Erlenmeyers de 125 mL. Cuando se vaya a valorar cada uno de ellos, disolver la muestra en unos 25 mL de agua destilada.



MF 105,988

Añadir 3 gotas de indicador verde de bromocresol a cada uno de los Erlenmeyers (tabla 12.4). Valorar una muestra rápidamente (hasta color verde), para hallar el punto final aproximado.

4. Valorar con cuidado cada muestra hasta que justo vire del azul al verde. Luego, hervir la disolución para expulsar el CO_2. La disolución debe volver al color azul. Añadir cuidadosamente clorhídrico desde la bureta hasta que la disolución vire de nuevo a verde.

5. Hacer una valoración de blanco, usando 50 mL de NaCl 0,05 M más tres gotas de indicador. Restar el volumen de HCl gastado en la valoración de blanco del gastado al valorar Na_2CO_3.

6. Calcular la molaridad media del HCl, la desviación estándar, y la desviación estándar relativa.

Prácticas de laboratorio

M. Inoue y Q. Fernando, «Effect of Dissolved CO_2 on Gran Plots», *J. Chem. Ed.*, **2001**, *78*, 1132.

K. R. Williams y L. H. Tennant, «Micelles in the Physical/Analytical Chemistry Laboratory: Acid Dissociation of Neutral Red Indicator», *J. Chem. Ed.*, **2001**, *78*, 349.

K. L. Headrick, T. K. Davies y A. N. Haegele, «A Simple Laboratory-Constructed Automatic Titrator», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 389.

E. Junquera y E. Aicart, «An Easy and Fast Experiment for the Determination of the Equilibrium Constants of an Acid-Base Pair, Free and Complexed with a Molecular Receptor», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 1215.

S. S. Clareen, S. R. Marshall, K. E. Price, M. B. Royall, C. H. Yoder y R. W. Schaeffer, «The Synthesis and Analysis of Ammine Complexes of Copper and Silver Sulfate», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 904.

S. Kocmur, E. Cortón, L. Haim, G. Locascio y L. Galagosky, "CO_2—Potentiometric Determination and Electrode Construction, a Hands-On Approach», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 1256.

G. S. Patterson, «A Simplified Method for Finding the pK_a of Acid-Base Indicator by Spectrophotometry», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 395.

R. García-Doménech, J. V. de Julián-Ortiz, G. M. Antón-Fos y J. Gálvez Álvarez, «Determination of the Dissociation Constant fort Monoprotic Acid by Simple pH Measurements», *J. Chem. Ed.*, **1996**, *73*, 792.

S. K. Crossno, L. H. Kalbus y G. E. Kalbus, «Determinations of Carbon Dioxide by Titration», *J. Chem. Ed.*, **1996**, *73*, 175.

R. W. Clark, G. D. White, J. M. Bonicamp y E. D. Watts, «From Titration Data to Buffer Capacities: A Computer Experiment for the Chemistry Lab or Lecture», *J. Chem. Ed.*, **1995**, *72*, 746.

S. A. Tucker y W. E. Acree, Jr., «A Student-Designed Analytical Laboratory Method: Titrations and Indicator Ranges in Mixed Aqueous-Organic Solvents», *J. Chem. Ed.*, **1994**, *71*, 71.

A. Vesala, «Estimation of Carbonate Content of Base by Gran's Method», *J. Chem. Ed.*, **1992**, *69*, 577.

M. E. Lake, D. A. Grunow y M. C. Su, «Graphical Presentation of Acid-Base Reactions Using A Computer-Interfaced Autotitrator», *J. Chem. Ed.*, **1992**, *69*, 299.

L. H. Kalbus, R. H. Petrucci, J. E. Forman y G. E. Kalbus, «Titration of Chromate-Dichromate Mixtures», *J. Chem. Ed.*, **1991**, *68*, 677.

F. T. Chau, H. K. Tse y F. L. Cheng, «Modified Gran Plots of Very Weak acids on a Spreadsheet», *J. Chem. Ed.*, **1990**, *67*, A8.

J. A. Lynch y J. D. Narramore, «The Mariotte Bottle and Automation of a Potentiometric Titration», *J. Chem. Ed.*, **1990**, *67*, 533.

C. A. Castillo y A. Jaramillo, «An Alternative Procedure for Titration Curves of a Mixture of Acids of Different Strengths», *J. Chem. Ed.*, **1989**, *66*, 341.

V. T. Lieu y G. E. Kalbus, «Potentiometric Titration of Acidic and Basic Compounds in Household Cleaners», *J. Chem. Ed.*, **1988**, *65*, 184.

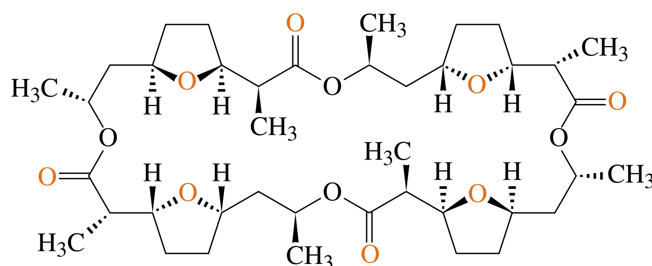
Valoraciones con EDTA

13

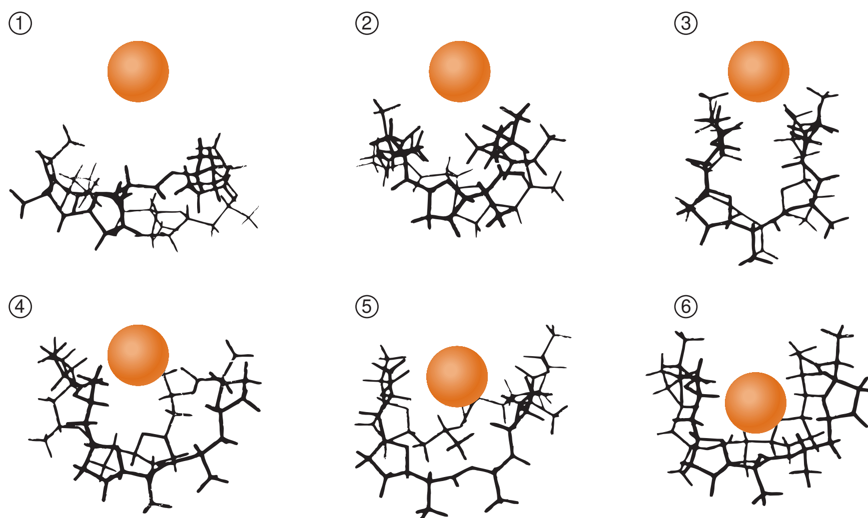
Un ligando quelante captura a su presa

En un impulso nervioso, los cationes K^+ y Na^+ *hidrófilos* («que tienen afinidad por el agua») deben atravesar la membrana celular, que es *hidrófoba* («que repele el agua»). Esta función la realizan las moléculas de un portador, cuya parte interior es polar y la exterior no polar.

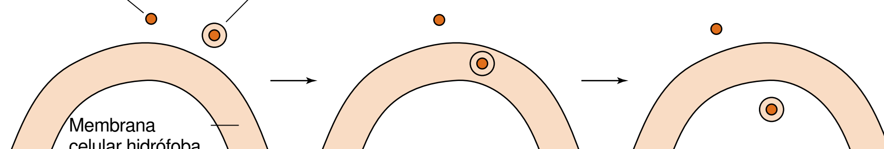
Una clase de antibióticos llamados *ionóforos* —entre los que se incluye la nonactina, la gramicidina y la nigericina— modifican la permeabilidad de las células bacterianas a los iones metálicos, y de este modo se interrumpe el metabolismo celular. Los ionóforos son agentes *quelantes*, lo que significa que se unen a iones metálicos a través de más de un átomo. Una molécula de nonactina envuelve a un K^+ mediante los enlaces de ocho átomos de oxígeno. La secuencia de abajo muestra como cambia la conformación de la nonactina a medida que envuelve al ion K^+.



Estructura de nonactina, con los átomos de ligando en color.



La molécula de nonactina envuelve al ion K^+. [Tomado de T. J. Marrone y K. M. Merz, Jr., «Molecular Recognition of K+ by Nonactin», *J. Am. Chem. Soc.,* **1992,** *114*, 7542.]



El ionóforo transporta el K^+ a través de la membrana celular.

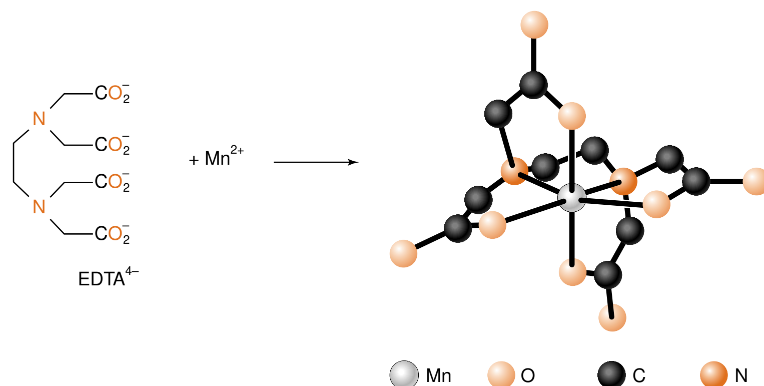


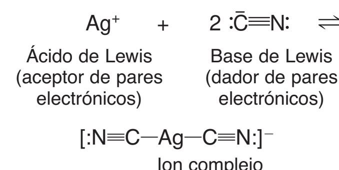
Figura 13.1 El EDTA forma complejos fuertes 1:1 con la mayoría de los iones metálicos, enlazándose a través de cuatro oxígenos y dos nitrógenos. La geometría hexacoordinada del Mn^{2+}-EDTA, que se presenta en el compuesto $KMnEDTA \cdot 2H_2O$, se demuestra por cristalografía de rayos X. [J. STEIN, J. P. FACKLER, JR., G. J. MCCLUNE, J. A. FEE y L. T. CHAN, «Reactions of Mn.EDTA and MnCyDTA Complexes with O_2^-. X-Ray Structure of $KMnEDTA{\cdot}2H_2O$», *Inorg. Chem.,* **1979,** *18*, 3511.]

EDTA es una abreviatura cómoda del *ácido etilendiaminotetraacético,* un compuesto que forma complejos 1:1 fuertes con la mayoría de los iones metálicos (figura 13.1) y que se usa ampliamente en análisis cuantitativo. El EDTA juega un papel importante como agente complejante fuerte de metales en procesos industriales y en productos tales como detergentes, productos de limpieza y aditivos alimentarios que impiden la oxidación de alimentos catalizada por metales. El EDTA comienza ahora a desempeñar un papel en la Química ambiental.[1] Por ejemplo, la mayor parte del níquel vertido en la bahía de San Francisco, y una parte importante del hierro, plomo, cobre y cinc, son complejos de EDTA que pasan inalterados a través de las plantas de tratamientos de aguas residuales.

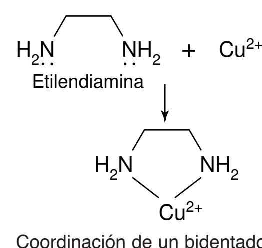
El níquel disuelto en la bahía de San Francisco alcanza una concentración 110 nM en verano.

13.1 Complejos metal-quelato

Los iones metálicos son **ácidos de Lewis**, que aceptan pares de electrones de ligandos donadores de electrones, que a su vez son **bases de Lewis.** El cianuro (CN^-) se denomina **ligando monodentado**, porque se enlaza a un ion metálico a través de un solo átomo (el átomo de carbono). La mayoría de los iones de los metales de transición se enlazan a 6 átomos del ligando. Un ligando que se une a un ion metálico a través de más de un átomo del mismo se llama **ligando multidentado** (de muchos dientes) o **ligando quelante**.



Un ligando quelante sencillo es la etilendiamina ($H_2\ddot{N}CH_2CH_2\ddot{N}H_2$, también llamada 1,2-diaminoetano), cuyo enlace a un ion metálico se muestra al margen. Decimos que la etilendiamina es *bidentada,* porque se une al metal a través de dos átomos del ligando.



Un importante ligando *tetradentado* es el trifosfato de adenosina (ATP), que se une a los iones metálicos divalentes (como Mg^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+} y Ni^{2+}) a través de cuatro de sus seis posiciones de coordinación (figura 13.2). La quinta y sexta posición están ocupadas por moléculas de agua. La forma del ATP biológicamente activa es, por lo general, el complejo con Mg^{2+}.

«Quelato» viene del griego *chele*, que significa «pinza de langosta».[2]

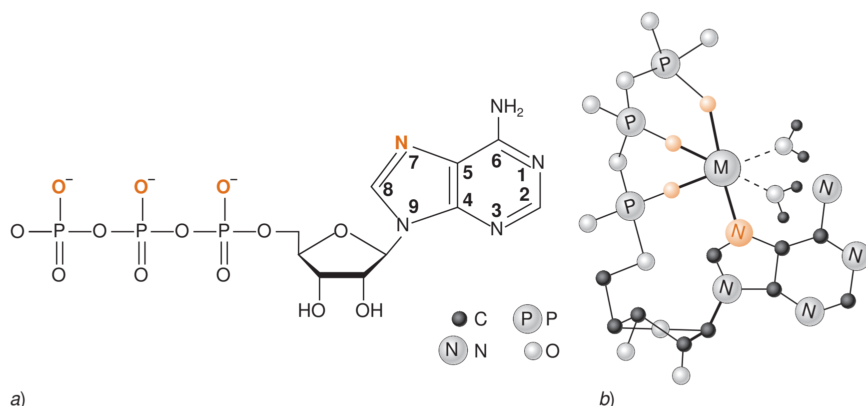
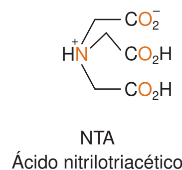
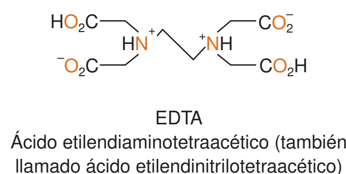


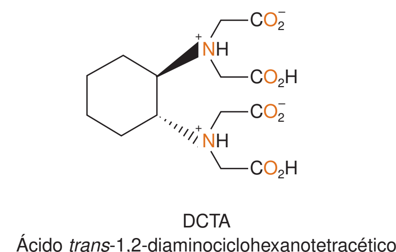
Figura 13.2 *a*) Estructura del trifosfato de adenosina (ATP), donde se muestran en color los átomos a través de los cuales se establece el enlace. *b*) Posible estructura del complejo metal-ATP; el metal, M, forma cuatro enlaces con el ATP, y dos enlaces con los ligandos H_2O.



NTA
Ácido nitrilotriacético

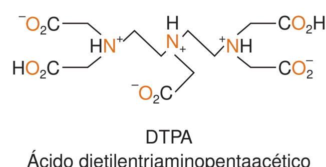


EDTA
Ácido etilendiaminotetraacético (también llamado ácido etilendinitrilotetraacético)

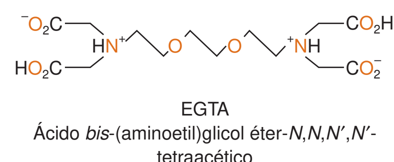


DCTA
Ácido *trans*-1,2-diaminociclohexanotetracético

Figura 13.3 Estructuras de varios agentes quelantes utilizados en análisis. El NTA tiene tendencia a formar complejos 2:1 (ligando:metal) con los iones metálicos, mientras que los otros forman complejos 1:1.



DTPA
Ácido dietilentriaminopentaacético



EGTA
Ácido *bis*-(aminoetil)glicol éter-*N*,*N*,*N′*,*N′*-tetraacético

Los ácidos aminocarboxílicos de la figura 13.3 son agentes quelantes sintéticos. Los átomos de nitrógeno y de oxígeno del carboxilato son los átomos ligandos potenciales de estas moléculas (figura 13.4 y 13.5). Cuando estos átomos se unen a un ion metálico, los átomos del ligando pierden sus protones.

Una valoración basada en la formación de un complejo se llama **valoración complexométrica**. Todos los ligandos de la figura 13.3, a excepción del NTA, forman complejos fuertes 1:1 con todos los iones metálicos, excepto con los monovalentes como Li^+, Na^+ y K^+. *La estequiometría es 1:1, independientemente de la carga del ion.*

Efecto quelato

Efecto quelato: Un ligando bidentado forma un complejo más estable que dos ligandos monodentados.

El **efecto quelato** es la capacidad de los ligandos multidentados de formar complejos metálicos más estables que los que pueden formar ligandos monodentados similares a los

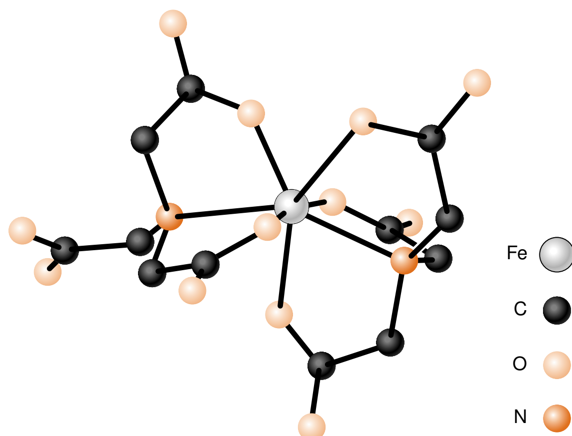


Figura 13.4 Estructura del $Fe(NTA)_2^{3-}$ en la sal $Na_3[Fe(NTA)_2]\cdot 5H_2O$. El ligando de la derecha se enlaza al hierro a través de tres átomos de oxígeno y un átomo de nitrógeno. El otro ligando emplea dos átomos de oxígeno y un átomo de nitrógeno. Su grupo carboxilato no está coordinado. El átomo de Fe es heptacoordinado. [W. Clegg, A. K. Powell y M. J. Ware, «Structure of $Na_3[Fe(NTA)_2]\cdot 5H_2O$», *Acta Crystallogr.,* **1984,** *C40*, 1822.]

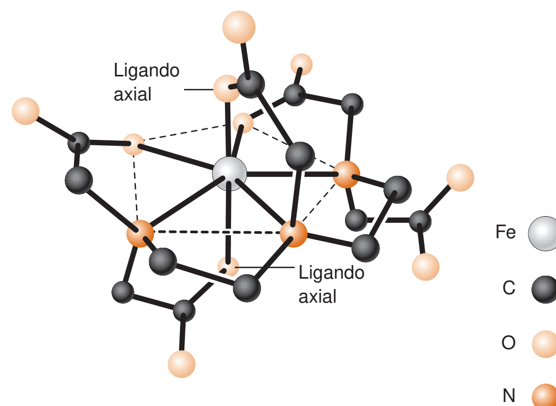
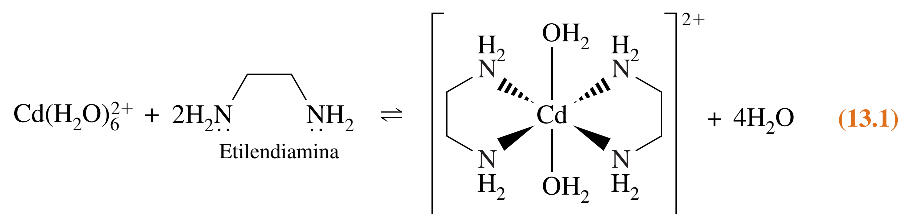


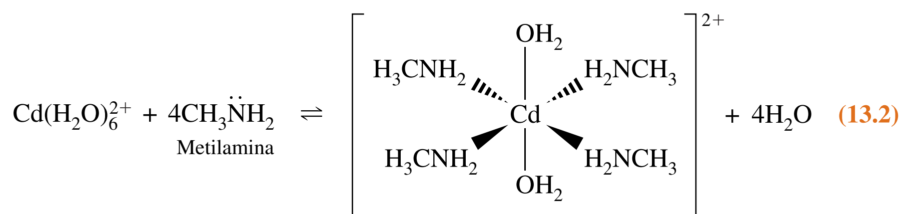
Figura 13.5 Estructura del $Fe(DTPA)^{2-}$ que se encuentra en la sal $Na_2[Fe(DTPA)]\cdot 2H_2O$. El entorno de la coordinación bipirámide pentagonal alrededor del hierro se caracteriza por tener tres nitrógenos y dos oxígenos en el plano ecuatorial (líneas a trazos) y dos ligandos con oxígenos axiales. Los enlaces axiales Fe—O son de 11 a 19 pm más cortos que los enlaces ecuatoriales Fe—O, que son la mayoría. Un grupo carboxílico del ligando no está coordinado. [D. C. Finnen, A. A. Pinkerton, W. R. Dunham, R. H. Sands y M. O. Funk, Jr., «Structures and Spectroscopic Characterization of Fe(III)-DTPA Complexes», *Inorg. Chem.,* **1991,** *30*, 3960.]

primeros. Por ejemplo, la reacción del $Cd(H_2O)_6^{2+}$ con dos moléculas de etilendiamina está más favorecida que la reacción con 4 moléculas de metilamina:



La nomenclatura de las constantes de formación (K y β) se tratan en el recuadro 6.2.

$$K \equiv \beta_2 = 8 \times 10^9$$



Hemos dibujado los isómeros *trans* de los complejos octaédricos (con ligandos H_2O en polos opuestos), pero también son posibles los isómeros *cis* (con ligandos H_2O adyacentes el uno al otro).

$$K \equiv \beta_4 = 4 \times 10^6$$

A pH 12 en presencia de etilendiamina 2 M y metilamina 4 M el cociente [Cd(etilendiamina)$_2^{2+}$]/[Cd(metilamina)$_4^{2+}$] es 30.

El efecto quelato se puede entender en términos termodinámicos. Los dos impulsos que tienden a producir una reacción química son la disminución de entalpía ($\Delta H < 0$, liberación de calor) y el aumento de entropía ($\Delta S > 0$, mayor desorden). En las reacciones 13.1 y 13.2 se forman cuatro enlaces Cd—N, y ΔH es aproximadamente igual para las dos reacciones (−55,6 kJ/mol para 13.1 y −58 kJ/mol para 13.2).

Una reacción está favorecida si $\Delta G < 0$.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

La reacción está favorecida si $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$.

En la reacción 13.1 intervienen *tres* moléculas de reactivos, mientras que en la reacción 13.2 lo hacen *cinco* moléculas. Ambas reacciones liberan cuatro moléculas de agua. Se crea más orden en la reacción 13.2 (ΔS = −71 J/(mol·K)) que en la reacción 13.1 (ΔS = −2 J/(mol·K)). Como la variación de entalpía (ΔH) de las dos reacciones es aproximadamente la misma, la variación de entropía (ΔS) decide que la reacción 13.1 esté favorecida sobre la 13.2.[3] En el recuadro 13.1 se comenta una aplicación médica importante del efecto quelante.

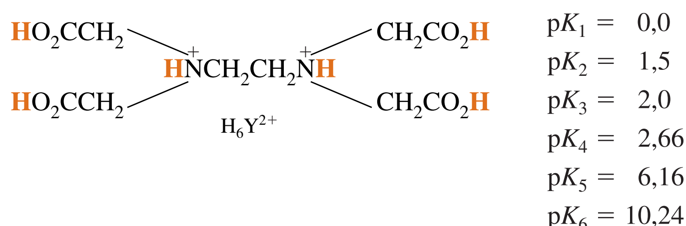
13.2 EDTA

El EDTA es con mucho el agente quelante más ampliamente usado en Química analítica. Se pueden determinar prácticamente todos los elementos de la tabla periódica con EDTA, ya sea por medio de una valoración directa o una secuencia indirecta de reacciones.

Un mol de EDTA reacciona con *un* mol de ion metálico.

Propiedades ácido-base

El EDTA es un sistema hexaprótico, que se puede designar como H_6Y^{2+}. Los átomos de H ácidos, que están resaltados en la fórmula, son los únicos que se pierden cuando se forma el complejo con un metal



$pK_1 = 0,0$
$pK_2 = 1,5$
$pK_3 = 2,0$
$pK_4 = 2,66$
$pK_5 = 6,16$
$pK_6 = 10,24$

Los cuatro primeros valores de pK se refieren a los protones carboxílicos, y los dos últimos a los protones de amonio.[8] El ácido neutro es tetraprótico, con fórmula H_4Y. El reactivo comunmente utilizado es la sal disódica, $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$.[9]

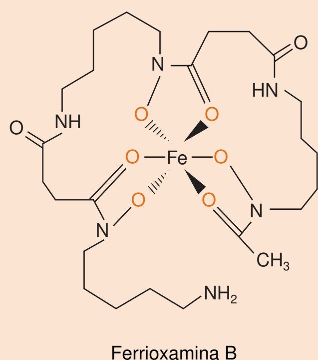
Recuadro 13.1 Terapia con quelatos y talasemia

El oxígeno se transporta en el sistema circulatorio humano mediante la proteína hemoglobina, que contiene hierro. La hemoglobina consta de dos pares de subunidades, designadas como α y β. La β-talasemia mayor es una enfermedad genética que se presenta cuando las subunidades β de la hemoglobina no se sintetizan en cantidades adecuadas. Los niños que padecen esta enfermedad sólo logran sobrevivir gracias a frecuentes transfusiones de glóbulos rojos normales. El problema de este tratamiento es que los pacientes acumulan 4 g de hierro por año de la hemoglobina contenida en las células procedentes de la transfusión. El cuerpo ya no tiene mecanismo de expulsar tan grandes cantidades de hierro, y la mayoría de los pacientes mueren a una edad de 20 años por efectos tóxicos de la sobrecarga de hierro.

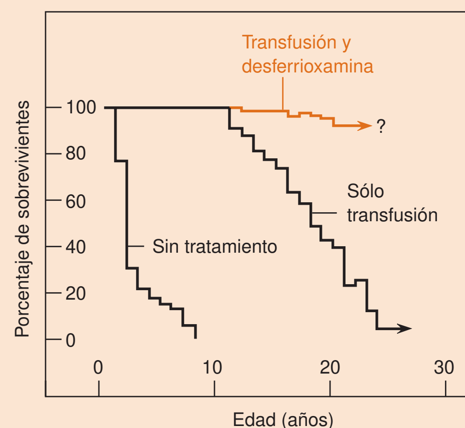
Para favorecer la eliminación de hierro, se usa una terapia intensiva con agentes quelantes. El medicamento que mejores resultados ha dado hasta ahora es la *desferrioxamina B*, un poderoso quelante del Fe^{3+}, producido por el microbio *Streptomyces pilosus*.[4] La constante de formación del complejo con Fe^{3+}, llamado ferrioxamina B, es $10^{30,6}$. Si se usa juntamente con ácido ascórbico (vitamina C), un agente reductor que reduce Fe^{3+} a Fe^{2+} más soluble, la desferrioxamina elimina varios gramos de hierro por año de un paciente sobrecargado. El complejo ferrioxamina se expulsa en la orina.

La desferrioxamina reduce la incidencia de enfermedades del corazón y del hígado en los pacientes de talasemia y mantiene un equilibrio adecuado de hierro. En los pacientes en los que la desferrioxamina controla eficazmente la sobrecarga de hierro, se da una tasa del 91% de supervivencia libre de enfermedades cardíacas después de 15 años de tratamiento con quelatos.[5] Existen efectos negativos del tratamiento con desferrioxamina; por ejemplo, dosis demasiado altas reducen el crecimiento infantil.

La desferrioxamina es cara, y se debe suministrar mediante inyecciones continuas. No se absorbe a través del intestino. Se han probado muchos quelantes potentes de hierro, con objeto de buscar uno que pueda ser tomado por vía oral, pero ninguno ha resultado ser tan eficiente o libre de efectos secundarios como la desferrioxamina.[6] A largo plazo, los trasplantes de médula ósea o la terapia genética[7] podrían curar la enfermedad.



Ferrioxamina B



Estructura del complejo de hierro ferrioxamina B y gráfico donde se muestra el éxito de las transfusiones y de las transfusiones junto con terapia quelante. [Datos de P. S. DOBBIN y R. C. HIDER, «Iron Chelation Therapy», *Chem. Brit.*, **1990**, *26*, 565.]

La fracción de EDTA en cada una de sus formas protonadas se representa en la figura 13.6. Al igual que en el apartado 11.5, podemos definir un α para cada especie, como la fracción de EDTA que se encuentra en esa forma. Por ejemplo, $\alpha_{Y^{4-}}$ se define como

Fracción de EDTA en la forma de Y^{4-}:

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[H_6Y^{2+}] + [H_5Y^+] + [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]}$$

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[EDTA]} \qquad (13.3)$$

donde [EDTA] es la concentración total de todas las especies de EDTA *libres* que hay en la disolución. Por «libre» entendemos el EDTA no unido a los iones metálicos. Siguiendo la deducción hecha en el apartado 11.5, se puede demostrar que $\alpha_{Y^{4-}}$ viene dada por

$$\alpha_{Y^{4-}} = K_1K_2K_3K_4K_5K_6 / \{[H^+]^6 + [H^+]^5K_1 + [H^+]^4K_1K_2 + [H^+]^3K_1K_2K_3 + [H^+]^2K_1K_2K_3K_4 + [H^+]K_1K_2K_3K_4K_5 + K_1K_2K_3K_4K_5K_6\} \qquad (13.4)$$

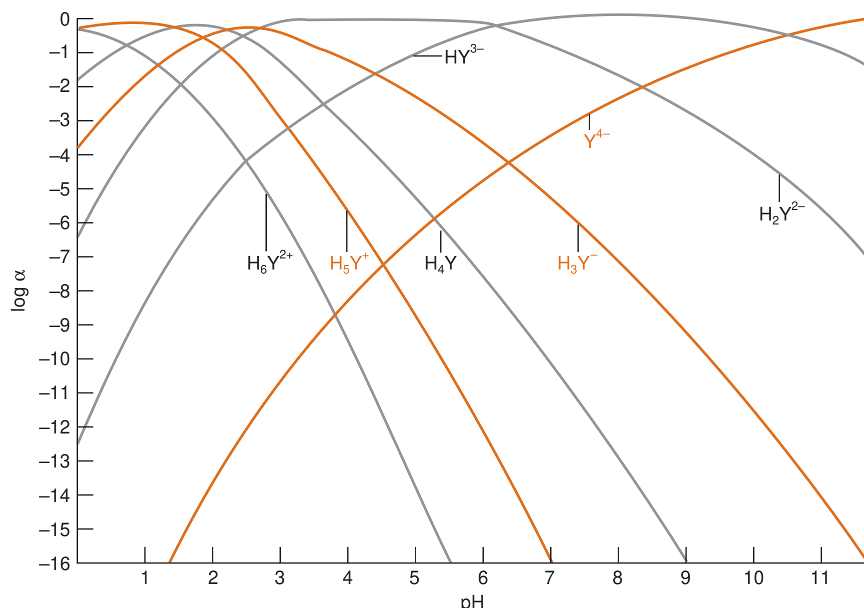


Figura 13.6 Diagrama de composición en fracciones molares de EDTA. Observe que la ordenada es logarítmica.

La tabla 13.1 da valores de $\alpha_{Y^{4-}}$ en función del pH.

Ejemplo ¿Qué significa $\alpha_{Y^{4-}}$?

La fracción del EDTA total en la forma de Y^{4-} se llama $\alpha_{Y^{4-}}$. A pH 6,00 y una concentración formal de 0,10 M, la composición de una disolución de EDTA es

$[H_6Y^{2+}] = 8,4 \times 10^{-20}$ M $\quad [H_5Y^{+}] = 8,4 \times 10^{-14}$ M $\quad [H_4Y] = 2,7 \times 10^{-9}$ M

$[H_3Y^{-}] = 2,7 \times 10^{-5}$ M $\quad [H_2Y^{2-}] = 0,059$ M $\quad [HY^{3-}] = 0,041$ M

$[Y^{4-}] = 2,3 \times 10^{-6}$ M

Hallar $\alpha_{Y^{4-}}$.

SOLUCIÓN $\alpha_{Y^{4-}}$ es la fracción en la forma Y^{4-}:

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[H_6Y^{2+}] + [H_5Y^{+}] + [H_4Y] + [H_3Y^{-}] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]}$$

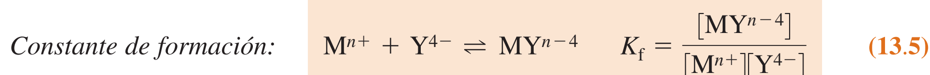
$$= \frac{2,3 \times 10^{-6}}{(8,4 \times 10^{-20}) + (8,4 \times 10^{-14}) + (2,7 \times 10^{-9}) + (2,7 \times 10^{-5}) + (0,059) + (0,041) + (2,3 \times 10^{-6})}$$

$$= 2,3 \times 10^{-5}$$

Cuestión a resolver Hay que darse cuenta de que estas concentraciones son coherentes con la figura 13.6. El gráfico nos indica claramente el orden de concentraciones desde las más grandes a las más pequeñas. ¿Qué especie se encuentra en mayor concentración a pH 7?

Complejos con EDTA

La **constante de formación** K_f, o **constante de estabilidad**, de un complejo metal-EDTA es la constante del equilibrio de la reacción



Constante de formación: $$M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{n-4} \qquad K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} \qquad (13.5)$$

Hay que tener presente que K_f se define en términos de la especie Y^{4-} que reacciona con el ion metálico. La constante de equilibrio podría haberse definido en términos de cualquier otra de las 6 formas del EDTA en disolución. La ecuación 13.5 no debe interpretarse como

Tabla 13.1 Valores de $\alpha_{Y^{4-}}$ para el EDTA a 20 °C y μ = 0,10 M

pH	$\alpha_{Y^{4-}}$
0	$1,3 \times 10^{-23}$
1	$1,9 \times 10^{-18}$
2	$3,3 \times 10^{-14}$
3	$2,6 \times 10^{-11}$
4	$3,8 \times 10^{-9}$
5	$3,7 \times 10^{-7}$
6	$2,3 \times 10^{-5}$
7	$5,0 \times 10^{-4}$
8	$5,6 \times 10^{-3}$
9	$5,4 \times 10^{-2}$
10	0,36
11	0,85
12	0,98
13	1,00
14	1,00

Tabla 13.2 Constantes de formación de complejos metal-EDTA

Ion	log K_f	Ion	log K_f	Ion	log K_f
Li^+	2,79	Mn^{3+}	25,3 (25 °C)	Ce^{3+}	15,98
Na^+	1,66	Fe^{3+}	25,1	Pr^{3+}	16,40
K^+	0,8	Co^{3+}	41,4 (25 °C)	Nd^{3+}	16,61
Be^{2+}	9,2	Zr^{4+}	29,5	Pm^{3+}	17,0
Mg^{2+}	8,79	Hf^{4+}	29,5 (μ = 0,2)	Sm^{3+}	17,14
Ca^{2+}	10,69	VO^{2+}	18,8	Eu^{3+}	17,35
Sr^{2+}	8,73	VO_2^+	15,55	Gd^{3+}	17,37
Ba^{2+}	7,86	Ag^+	7,32	Tb^{3+}	17,93
Ra^{2+}	7,1	Tl^+	6,54	Dy^{3+}	18,30
Sc^{3+}	23,1	Pd^{2+}	18,5 (25 °C,	Ho^{3+}	18,62
Y^{3+}	18,09		μ = 0,2)	Er^{3+}	18,85
La^{3+}	15,50	Zn^{2+}	16,50	Tm^{3+}	19,32
V^{2+}	12,7	Cd^{2+}	16,46	Yb^{3+}	19,51
Cr^{2+}	13,6	Hg^{2+}	21,7	Lu^{3+}	19,83
Mn^{2+}	13,87	Sn^{2+}	18,3 (μ = 0)	Am^{3+}	17,8 (25 °C)
Fe^{2+}	14,32	Pb^{2+}	18,04	Cm^{3+}	18,1 (25 °C)
Co^{2+}	16,31	Al^{3+}	16,3	Bk^{3+}	18,5 (25 °C)
Ni^{2+}	18,62	Ga^{3+}	20,3	Cf^{3+}	18,7 (25 °C)
Cu^{2+}	18,80	In^{3+}	25,0	Th^{4+}	23,2
Ti^{3+}	21,3 (25 °C)	Tl^{3+}	37,8 (μ = 1,0)	U^{4+}	25,8
V^{3+}	26,0	Bi^{3+}	27,8	Np^{4+}	24,6 (25 °C, μ = 1,0)
Cr^{3+}	23,4				

NOTA: La constante de formación es la constante de equilibrio de la reacción $M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{n-4}$. Los valores de la tabla se aplican a 20 °C y μ = 0,1 M, a menos que se diga otra cosa.

FUENTE: A. E. MARTELL y R. M. SMITH, *Critical Stability Constants,* Vol. 1 (Nueva York: Plenum Press, 1974), p. 204–211.

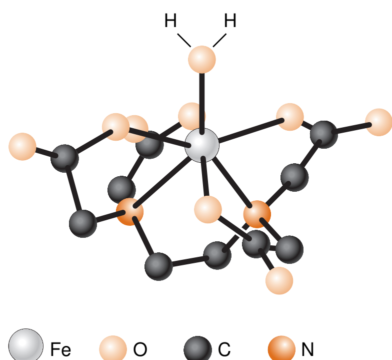


Figura 13.7 Estructura heptacoordinada del $Fe(EDTA)(H_2O)^-$. Otros iones metálicos que forman complejos heptacoordinados con EDTA son Fe^{2+}, Mg^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Ru^{3+}, Cr^{3+}, Co^{3+}, V^{3+}, Ti^{3+}, In^{3+}, Sn^{4+}, Os^{4+} y Ti^{4+}. Algunos de estos mismos iones forman también complejos hexacoordinados con EDTA. Los iones Ca^{2+}, Er^{3+}, Yb^{3+} y Zr^{4+} forman complejos octacoordinados. [T. MIZUTA, J. WANG y K. MIYOSHI, «A 7-Coordinate Structure of Fe(III)-EDTA», *Bull. Chem. Soc. Japan,* **1993,** *66*, 2547.]

si sólo reaccionase el Y^{4-} con el ion metálico. La tabla 13.2 muestra que las constantes de formación de la mayoría de los complejos con EDTA son grandes, y tienden a ser mayores para cationes con carga positiva mayor.

En muchos complejos, el EDTA rodea completamente al ion metálico, a través de seis enlaces o puntos de coordinación, como se muestra en la figura 13.1. Si se intenta construir un modelo de un complejo metal-EDTA hexacoordinado, uniformemente distribuido en el espacio, se verá que hay una considerable tensión en los anillos del quelato. Esta tensión se reduce cuando los enlaces a través de oxígeno se acercan a los de los átomos de nitrógeno. Esta distorsión posibilita una séptima posición de coordinación, que puede ser ocupada por una molécula de agua, como se ve en la figura 13.7. En algunos complejos como $Ca(EDTA)(H_2O)_2^{2-}$, el ion metálico es tan grande que acomoda ocho átomos del ligando.[10]

La constante de formación aún puede ser expresada mediante la ecuación 13.5, aunque haya moléculas de agua unidas al producto. La relación sigue siendo válida porque el disolvente (H_2O) se omite en el cociente de la reacción.

Constante de formación condicional

La constante de formación de la ecuación 13.5 describe la reacción entre Y^{4-} y un ion metálico. Como se puede ver en la figura 13.6, la mayor parte del EDTA no está en la forma Y^{4-} por debajo de un pH 10,24. Las especies HY^{3-}, H_2Y^{2-}, y así sucesivamente, predominan a pH bajos. Es conveniente expresar la fracción libre de EDTA en la forma Y^{4-} reordenando la ecuación 13.3 para obtener

Sólo parte del EDTA libre se encuentra en la forma Y^{4-}.

$$[Y^{4-}] = \alpha_{Y^{4-}}\,[EDTA]$$

donde [EDTA] es la concentración total de todas las especies de EDTA no unidas a un ion metálico.

La constante de equilibrio de la reacción 13.5 puede ahora escribirse como

$$K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}]\alpha_{Y^{4-}}[EDTA]}$$

Si se fija el pH mediante un tampón, $\alpha_{Y^{4-}}$ es constante, y se puede englobar con K_f:

Constante de formación condicional:
$$K'_f = \alpha_{Y^{4-}} K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][EDTA]} \qquad \textbf{(13.6)}$$

El valor $K'_f = \alpha_{Y^{4-}} K_f$ se llama **constante de formación condicional**, o *constante de formación efectiva*. Esta constante describe la formación de MY^{n-4} a un pH determinado. Posteriormente, una vez que se sepa usar la ecuación 13.6, se la podrá modificar de forma que se pueda calcular la fracción de ion metálico que no se encuentra libre en la forma M^{n+}.

La constante de formación condicional nos permite considerar la formación de un complejo de EDTA como si el EDTA que no forma parte del complejo se encontrase en un única forma:


$$M^{n+} + EDTA \rightleftharpoons MY^{n-4} \qquad K'_f = \alpha_{Y^{4-}} K_f$$

A un pH dado, podemos hallar $\alpha_{Y^{4-}}$ y calcular K'_f.

Usando la constante de formación condicional se pueden tratar los complejos con EDTA como si todo el EDTA libre estuviese en una única forma.

Ejemplo Uso de la constante de formación condicional

La constante de formación que aparece en la tabla 13.2 para CaY^{2-} es $10^{10,69} = 4,9 \times 10^{10}$. Calcular las concentraciones de Ca^{2+} libre en una disolución de CaY^{2-} 0,10 M a pH 10,00 y a pH 6,00.

SOLUCIÓN La reacción de formación del complejo es


$$Ca^{2+} + EDTA \rightleftharpoons CaY^{2-} \qquad K'_f = \alpha_{Y^{4-}} K_f$$

donde el EDTA que hay a la izquierda de la ecuación comprende todas las formas de EDTA que no forman complejo ($= Y^{4-}$, HY^{3-}, H_2Y^{2-}, H_3Y^-, etc.). Usando el $\alpha_{Y^{4-}}$ de la tabla 13.1, resulta que

$$\text{A pH 10,00:} \quad K'_f = (0,36)(4,9 \times 10^{10}) = 1,8 \times 10^{10}$$
$$\text{A pH 6,00:} \quad K'_f = (2,3 \times 10^{-5})(4,9 \times 10^{10}) = 1,1 \times 10^{6}$$

Dado que la disociación de CaY^{2-} debe producir cantidades iguales de Ca^{2+} y EDTA, se puede escribir

	Ca^{2+}	+	EDTA	$\rightleftharpoons$	CaY^{2-}
Concentración inicial (M)	0		0		0,10
Concentración final (M)	x		x		$0,10 - x$

$$\frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][EDTA]} = \frac{0,10 - x}{x^2} = K'_f = 1,8 \times 10^{10} \quad \text{a pH 10,00}$$
$$= 1,1 \times 10^{6} \quad \text{a pH 6,00}$$

Despejando x ($= [Ca^{2+}]$) se halla $[Ca^{2+}] = 2,4 \times 10^{-6}$ M a pH 10,00 y $3,0 \times 10^{-4}$ M a pH 6,00. *Usando la constante de formación condicional a un pH fijo podemos tratar la disociación del EDTA como si fuese una única especie.*

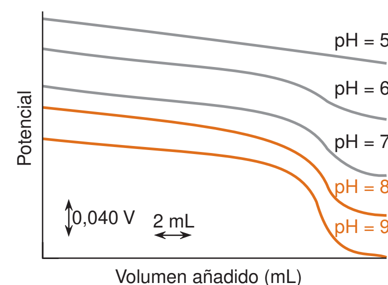


Figura 13.8 Valoración de Ca^{2+} con EDTA en función del pH. A medida que disminuye el pH, el punto final se hace menos claro. El potencial se mide con un electrodo de mercurio y otro de calomelanos, como se describe en el ejercicio 15.B del capítulo 15. [C. N. Reilley y R. W. Schmid, «Chelometric Titration with Potentiometric End Point Detection. Mercury as a pM Indicator Electrode», *Anal. Chem.*, **1958**, *30*, 947.]

En el ejemplo se puede ver que los complejos metal-EDTA son menos estables a pH bajo. Para que una valoración sea efectiva, debe transcurrir «por completo», lo que significa que la constante de equilibrio sea grande, es decir, el analito y el valorante deben reaccionar prácticamente por completo en el punto de equivalencia. La figura 13.8 muestra cómo afecta el pH a la valoración de Ca con EDTA. Por debajo de pH ≈ 8, el salto en el punto final no es suficientemente brusco para permitir una determinación precisa. A valores más bajos de pH desaparece el punto de inflexión, porque la constante condicional del CaY^{2-} es demasiado pequeña.

Se puede usar el pH para seleccionar los metales que se pueden valorar con EDTA y los que no. Los metales con mayores constantes de formación se pueden valorar a pH bajos. Si una disolución contiene Fe^{3+} y Ca^{2+} y se valora a pH 4, se valora el Fe^{3+} sin la interferencia del Ca^{2+}.

13.3 Curvas de valoración con EDTA[11]

En este apartado calcularemos la concentración de M^{n+} libre durante su valoración con EDTA. La reacción de valoración es


$$M^{n+} + EDTA \rightleftharpoons MY^{n-4} \qquad K'_f = \alpha_{Y^{4-}} K_f \qquad \textbf{(13.7)}$$

Si K'_f es suficientemente grande, se puede suponer que la reacción es completa en todos los puntos de la valoración.

K'_f es la constante de formación efectiva a un pH determinado de la disolución.

La curva de valoración es una representación de pM (= −log M) frente al volumen de EDTA añadido. La curva es análoga a la representación del pH frente al volumen de valorante en una valoración ácido-base. Existen tres regiones naturales de la curva de valoración, como se muestra en la figura 13.9.

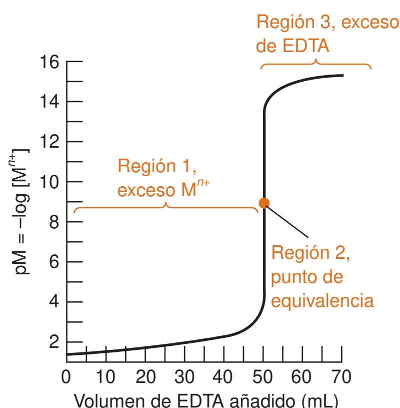


Figura 13.9 Las tres regiones en una valoración de 50,0 mL de M^{n+} 0,050 0 M con EDTA 0,500 M, suponiendo $K_f' = 1{,}15 \times 10^{16}$. La concentración de M^{n+} libre disminuye a medida que avanza la valoración.

Región 1: Antes del punto de equivalencia En esta región, en la disolución queda el exceso de M^{n+} que no ha reaccionado con EDTA. La concentración del ion metálico libre es igual a la concentración de M^{n+} en exceso o que no ha reaccionado. La disociación de MY^{n-4} es despreciable.

Región 2: En el punto de equivalencia En la disolución existe exactamente la misma cantidad de EDTA que de ion metálico. Podemos tratar a esta disolución como si se hubiese preparado disolviendo MY^{n-4} en agua pura. Se generan algunos iones M^{n+} por disociación del MY^{n-4}.



$$MY^{n-4} \rightleftharpoons M^{n+} + \text{EDTA}$$

En esta reacción, EDTA indica la concentración total de EDTA libre en todas sus formas. En el punto de equivalencia, $[M^{n+}] = [\text{EDTA}]$

Región 3: Después del punto de equivalencia Ahora hay exceso de EDTA, y prácticamente todo el ion metálico se encuentra en forma de MY^{n-4}. La concentración de EDTA libre se puede igualar a la concentración de EDTA en exceso, que se ha añadido después del punto de equivalencia.

Cálculos de valoración

Calculemos la forma de la curva de valoración de la reacción de 50 mL de Ca^{2+} 0,040 0 M (tamponado a pH 10,00) con EDTA 0,080 0 M:



$$Ca^{2+} + \text{EDTA} \rightarrow CaY^{2-}$$

El valor de $\alpha_{Y^{4-}}$ figura en la tabla 13.1.

$$K_f' = \alpha_{Y^{4-}} K_f = (0{,}36)(4{,}9 \times 10^{10}) = 1{,}8 \times 10^{10}$$

El volumen de equivalencia es 25,0 mL. Como K_f' es grande, se puede decir razonablemente que la reacción es completa en cada adición de valorante. Podemos representar pCa^{2+} (= −log $[Ca^{2+}]$) en función de los mililitros de EDTA añadidos.

Antes del punto de equivalencia, hay exceso de Ca^{2+} sin reaccionar.

Región 1: Antes del punto de equivalencia Consideremos la adición de 5,0 mL de EDTA. Como el punto de equivalencia son 25,0 mL, se ha consumido la quinta parte del calcio y quedan sin reaccionar cuatro quintas partes.

$$[Ca^{2+}] = \underbrace{\left(\frac{25{,}0 - 5{,}0}{25{,}0}\right)}_{\substack{\text{Fracción}\\ \text{remanente}\\ (= 4/5)}} \underbrace{(0{,}040\,0)}_{\substack{\text{Concentración}\\ \text{inicial}\\ \text{de } Ca^{2+}}} \underbrace{\left(\frac{50{,}0}{55{,}0}\right)}_{\substack{\text{Factor}\\ \text{de}\\ \text{dilución}}}$$

(50,0: Volumen inicial de Ca^{2+}; 55,0: Volumen total de disolución)

$$= 0{,}029\,1 \text{ M} \quad \Rightarrow \quad pCa^{2+} = -\log[Ca^{2+}] = 1{,}54$$

De forma semejante podremos calcular pCa^{2+} para cualquier volumen de EDTA menor de 25,0 mL.

En el punto de equivalencia, la especie mayoritaria es CaY^{2-}, en equilibrio con pequeñas cantidades de Ca^{2+} libre y EDTA, en iguales cantidades.

Región 2: En el punto de equivalencia Prácticamente todo el metal está en forma de CaY^{2-}. Suponiendo despreciable la disociación, la concentración de CaY^{2-} es igual a la concentración inicial de Ca^{2+} salvo la corrección por la dilución.

$$[CaY^{2-}] = \underbrace{(0{,}040\,0 \text{ M})}_{\substack{\text{Concentración}\\ \text{inicial}\\ \text{de } Ca^{2+}}} \underbrace{\left(\frac{50{,}0}{75{,}0}\right)}_{\substack{\text{Factor}\\ \text{de}\\ \text{dilución}}} = 0{,}026\,7 \text{ M}$$

(50,0: Volumen inicial de Ca^{2+}; 75,0: Volumen total de disolución)

La concentración de Ca^{2+} libre es pequeña y desconocida. Podemos escribir

	Ca^{2+}	+ EDTA	⇌ CaY^{2-}
Concentración inicial (M)	—	—	0,026 7
Concentración final (M)	x	x	$0{,}026\,7 - x$

[EDTA] se refiere a la concentración total de todas las formas de EDTA no unidas al metal.

$$\frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][EDTA]} = K'_f = 1{,}8 \times 10^{10}$$

$$\frac{0{,}026\,7 - x}{x^2} = 1{,}8 \times 10^{10} \quad \Rightarrow \quad x = 1{,}2 \times 10^{-6}\text{ M}$$

$$pCa^{2+} = -\log x = 5{,}91$$

Región 3: Después del punto de equivalencia En esta región, prácticamente todo el ion metálico está en forma de CaY^{2-}, y hay un exceso de EDTA. La concentración de CaY^{2-} y el exceso de EDTA se pueden calcular fácilmente. Por ejemplo, cuando se han añadido 26,0 mL, hay un exceso de EDTA de 1,0 mL.

Después del punto de equivalencia, prácticamente todo el metal se encuentra en forma de CaY^{2-}. Hay un exceso conocido de EDTA. Existe una pequeña cantidad de Ca^{2+} libre en equilibrio con CaY^{2-} y EDTA.

$$[EDTA] = \underbrace{(0{,}080\,0)}_{\text{Concentración inicial de EDTA}} \underbrace{\left(\frac{1{,}0}{76{,}0}\right)}_{\text{Factor de dilución}} = 1{,}05 \times 10^{-3}\text{ M}$$

(1,0: Volumen de exceso de EDTA; 76,0: Volumen total de disolución)

$$[CaY^{2-}] = \underbrace{(0{,}040\,0\text{ M})}_{\text{Concentración inicial de }Ca^{2+}} \underbrace{\left(\frac{50{,}0}{76{,}0}\right)}_{\text{Factor de dilución}} = 2{,}63 \times 10^{-2}\text{ M}$$

(50,0: Concentración inicial de Ca^{2+}; 76,0: Volumen total de disolución)

La concentración de Ca^{2+} está regida por

$$\frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][EDTA]} = K'_f = 1{,}8 \times 10^{10}$$

$$\frac{[2{,}63 \times 10^{-2}]}{[Ca^{2+}](1{,}05 \times 10^{-3})} = 1{,}8 \times 10^{10}$$

$$[Ca^{2+}] = 1{,}4 \times 10^{-9}\text{ M} \quad \Rightarrow \quad pCa^{2+} = 8{,}86$$

El mismo tipo de cálculo se puede usar para cualquier volumen, pasado el punto de equivalencia.

La curva de valoración

Las curvas de valoración calculadas para el Ca^{2+} y Sr^{2+} que aparecen en la figura 13.10 muestran un salto diferente en el punto de equivalencia, donde la pendiente es máxima. El punto final para el Ca^{2+} es más marcado que el del Sr^{2+}, porque la constante de formación condicional del CaY^{2-}, $\alpha_{Y^{4-}}K_f$, es mayor que la del SrY^{2-}. Si se diminuye el pH, la constante de formación condicional disminuye (porque disminuye $\alpha_{Y^{4-}}$), y el punto final es menos marcado como se vio en la figura 13.8. El pH no puede aumentarse arbitrariamente porque de lo contrario podría precipitar el hidróxido metálico.

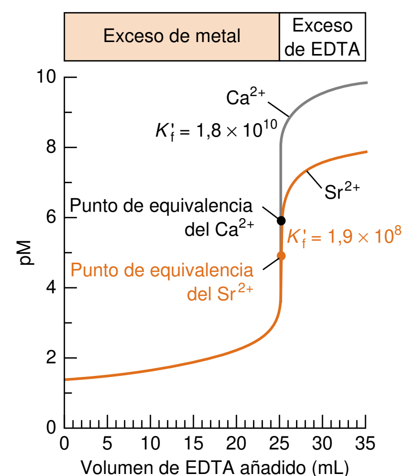
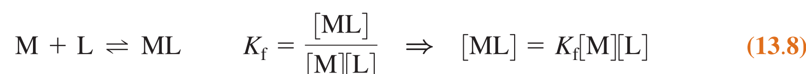


Figura 13.10 Curvas teóricas de valoración de 50,0 mL de ion metálico 0,050 0 M con EDTA 0,050 0 M a pH 10,00.

13.4 Uso de hojas de cálculo

Veamos cómo se pueden trazar las curvas de valoración con EDTA de la figura 13.10, usando una ecuación que se aplique a toda la valoración. Dado que las reacciones se llevan a cabo a un pH fijo, para resolver todas las incógnitas son suficientes las ecuaciones de los equilibrios y los balances de masa.

Consideremos la valoración del ion metálico M (concentración = C_m volumen inicial = V_m) con una disolución de ligando L (concentración = C_l, volumen añadido = V_l) para formar el complejo 1:1:



$$M + L \rightleftharpoons ML \qquad K_f = \frac{[ML]}{[M][L]} \Rightarrow [ML] = K_f[M][L] \tag{13.8}$$

Los balances de masa del metal y del ligando son

Concentración total de metal $= \frac{\text{moles iniciales de metal}}{\text{volumen total}} = \frac{C_m V_m}{V_m + V_l}$

Concentración total de ligando $= \frac{\text{moles de ligando añadido}}{\text{volumen total}} = \frac{C_l V_l}{V_m + V_l}$

$$\text{Balance de masas de M:} \qquad [M] + [ML] = \frac{C_m V_m}{V_m + V_l}$$

$$\text{Balance de masas del L:} \qquad [L] + [ML] = \frac{C_l V_l}{V_m + V_l}$$

Sustituyendo [ML] por K_f[M][L] (según la ecuación 13.8) en la ecuación de balances de masa, se obtiene

$$[M](1 + K_f[L]) = \frac{C_m V_m}{V_m + V_l} \tag{13.9}$$

$$[L](1 + K_f[M]) = \frac{C_l V_l}{V_m + V_l} \Rightarrow [L] = \frac{\frac{C_l V_l}{V_m + V_l}}{1 + K_f[M]} \tag{13.10}$$

Ahora bien, sustituyendo [L] en la ecuación 13.9 por la expresión de [L] de la ecuación 13.10

$$[M]\left(1 + K_f \frac{\frac{C_l V_l}{V_m + V_l}}{1 + K_f[M]}\right) = \frac{C_m V_m}{V_m + V_l}$$

y mediante sencillos cálculos algebraicos podemos despejar la fracción de valoración, ϕ:

Reemplazar K_f por K_f' si L = EDTA.

Ecuación de la hoja de cálculo para la valoración de M con L:

$$\phi = \frac{C_l V_l}{C_m V_m} = \frac{1 + K_f[M] - \frac{[M] + K_f[M]^2}{C_m}}{K_f[M] + \frac{[M] + K_f[M]^2}{C_l}} \tag{13.11}$$

Del mismo modo que en las valoraciones ácido-base de la tabla 12.6, ϕ es la fracción del volumen de equivalencia. Cuando $\phi = 1$, $V_l = V_e$. Cuando $\phi = \frac{1}{2}$, $V_l = \frac{1}{2}V_e$, etc.

En las valoraciones con EDTA se puede también concluir que en la ecuación 13.11 se debe reemplazar la constante de formación, K_f por la constante de formación condicional, K_f', cuando se hace la valoración a un pH fijo determinado. La figura 13.11 muestra una hoja de cálculo, usando la ecuación 13.11 para calcular los puntos a lo largo de la curva inferior de la figura 13.10. Lo mismo que en las valoraciones ácido-base, en la columna B se introducen los valores de pM, y en la columna E se obtienen los volúmenes de valorante. Para hallar el punto inicial, hay que variar el pM hasta que V_l sea próximo a 0.

Si se invierte el proceso y se valora un ligando con un ion metálico, la fracción del volumen del punto de equivalencia es el inverso de la ecuación 13.11:

Reemplazar K_f por K_f' si L = EDTA.

Ecuación de la hoja de cálculo para una valoración de L con M:

$$\phi = \frac{C_m V_m}{C_l V_l} = \frac{K_f[M] + \frac{[M] + K_f[M]^2}{C_l}}{1 + K_f[M] - \frac{[M] + K_f[M]^2}{C_m}} \tag{13.12}$$

13.5 Agentes complejantes auxiliares

Las valoraciones con EDTA de este capítulo (y las de los problemas) se seleccionaron de forma que no precipitaran los hidróxidos metálicos al pH elegido. Para hacer posible la valoración de muchos metales en disoluciones alcalinas con EDTA se usa un **agente com-**

	A	B	C	D	E
1	Valoración de 50 mL de Ca2+ 0,04 M con EDTA 0,08 M				
2					
3	Cm =	pM	M	Phi	V(ligando)
4	0,04	1,3980	4,00E-02	0,000	0,002
5	Vm =	1,5364	2,91E-02	0,200	5,005
6	50	2,00	1,00E-02	0,667	16,667
7	C(ligando)=	3,00	1,00E-03	0,963	24,074
8	0,08	4,00	1,00E-04	0,996	24,906
9	Kf' =	5,914	1,22E-06	1,000	25,0000
10	1,8E+10	7,00	1,00E-07	1,001	25,014
11		8,00	1,00E-08	1,006	25,139
12		8,86	1,38E-09	1,040	26,006
13	C4 = 10^-B4				
14	Ecuación 13.11:				
15	D4 = (1+$A$10*C4-(C4+C4*C4*$A$10)/$A$4)/				
16		(C4*$A$10+(C4+C4*C4*$A$10)/$A$8)			
17	E4 = D4*$A$4*$A$6/$A$8				

Figura 13.11 Hoja de cálculo para la valoración de 50,0 mL de Ca^{2+} 0,040 0 M con EDTA 0,080 0 M a pH 10,00. Esta hoja de cálculo reproduce los cálculos hechos en el apartado 13.3. El pM se va variando por tanteo para encontrar los volúmenes de 5,00, 25,00 y 26,00 mL usados en el apartado anterior. Sin embargo, se puede usar la función BUSCAR OBJETIVO para variar el pM en la celda B9 hasta que el volumen en la celda E9 sea 25,000 mL.

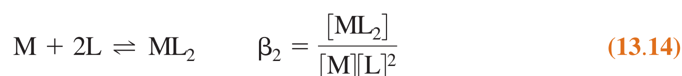
plejante auxiliar. Se trata de un ligando que se une al metal con la suficiente fuerza para impedir que precipite como hidróxido, pero es suficientemente débil para ceder el metal a medida que se añade EDTA. Por ejemplo, Zn^{2+} se valora normalmente en tampón de amoniaco, que no solamente fija el pH, sino que forma un complejo con el ion metálico y lo mantiene en disolución. El amoniaco actúa como un agente complejante auxiliar, porque compleja al ion metálico hasta que se introduce el EDTA. Veamos cómo ocurre esto.

Equilibrios metal-ligando[12]

Consideremos un ion metálico que forma dos complejos con el ligando auxiliar complejante L:



$$\mathrm{M + L \rightleftharpoons ML} \qquad \beta_1 = \frac{[\mathrm{ML}]}{[\mathrm{M}][\mathrm{L}]} \tag{13.13}$$



$$\mathrm{M + 2L \rightleftharpoons ML_2} \qquad \beta_2 = \frac{[\mathrm{ML_2}]}{[\mathrm{M}][\mathrm{L}]^2} \tag{13.14}$$

Las constantes de equilibrio, β_i, se llaman *constantes de formación globales* o **constantes de formación acumulativas**. La fracción de ion metálico en estado no complejado, M, se puede expresar como

$$\alpha_{\mathrm{M}} = \frac{[\mathrm{M}]}{C_{\mathrm{M}}} \tag{13.15}$$

Las constantes globales (β) y escalonadas (*K*) de formación se distinguen en el recuadro 6.2. La relación entre β_n y las constantes escalonadas de formación es

$$\beta_n = K_1K_2K_3\ldots K_n$$

donde C_{M} indica la concentración total de todas las formas de M (= M, ML y ML_2 en este caso).

Ahora bien, hallemos una expresión útil de α_{M}. El balance de masas del metal es

$$C_{\mathrm{M}} = [\mathrm{M}] + [\mathrm{ML}] + [\mathrm{ML_2}]$$

Las ecuaciones 13.13 y 13.14 nos permiten decir $[\mathrm{ML}] = \beta_1[\mathrm{M}][\mathrm{L}]$ y $[\mathrm{ML_2}] = \beta_2[\mathrm{M}][\mathrm{L}]^2$. Por tanto,

$$\begin{aligned} C_{\mathrm{M}} &= [\mathrm{M}] + \beta_1[\mathrm{M}][\mathrm{L}] + \beta_2[\mathrm{M}][\mathrm{L}]^2 \\ &= [\mathrm{M}]\{1 + \beta_1[\mathrm{L}] + \beta_2[\mathrm{L}]^2\} \end{aligned}$$

Aplicando este último resultado en la ecuación 13.15 se obtiene lo que buscábamos.

Fracción del ion metálico libre:

$$\alpha_{\mathrm{M}} = \frac{[\mathrm{M}]}{[\mathrm{M}]\{1 + \beta_1[\mathrm{L}] + \beta_2[\mathrm{L}]^2\}} = \frac{1}{1 + \beta_1[\mathrm{L}] + \beta_2[\mathrm{L}]^2} \tag{13.16}$$

Si el metal forma más de dos complejos, la ecuación 13.16 tiene la forma

$$\alpha_{\mathrm{M}} = \frac{1}{1 + \beta_1[\mathrm{L}] + \beta_2[\mathrm{L}]^2 + \cdots + \beta_n[\mathrm{L}]^n}$$

Ejemplo Complejos de cinc con amoniaco

El Zn^{2+} y el NH_3 forman los complejos $Zn(NH_3)^{2+}$, $Zn(NH_3)_2^{2+}$, $Zn(NH_3)_3^{2+}$ y $Zn(NH_3)_4^{2+}$. Si la concentración del NH_3 libre *no protonado* es 0,10 M, hallar la fracción de cinc en forma de Zn^{2+}. (A cualquier pH, también habrá algo de NH_4^+ en equilibrio con NH_3.)

SOLUCIÓN El apéndice I da las constantes de formación para los complejos $Zn(NH_3)^{2+}$ ($\beta_1 = 10^{2,18}$), $Zn(NH_3)_2^{2+}$ ($\beta_2 = 10^{4,43}$), $Zn(NH_3)_3^{2+}$ ($\beta_3 = 10^{6,74}$) y $Zn(NH_3)_4^{2+}$ ($\beta_4 = 10^{8,70}$). La forma apropiada de la ecuación 13.16 es

$$\alpha_{Zn^{2+}} = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \beta_4[L]^4} \tag{13.17}$$

La ecuación 13.17 da la fracción de cinc que se encuentra en la forma Zn^{2+}. Haciendo $[L] = 0{,}10$ M e introduciendo los cuatro valores de β_i se obtiene $\alpha_{Zn^{2+}} = 1{,}8 \times 10^{-5}$ que significa que hay muy poco Zn^{2+} libre en presencia de NH_3 0,10 M.

Recuadro 13.2 La hidrólisis de iones metálicos disminuye la constante de formación efectiva de los complejos de EDTA

La ecuación 13.18 establece que la constante de formación efectiva (condicional) de un complejo de EDTA es el producto de la constante de formación, K_f por la fracción del metal en la forma M^{n+} por la fracción de EDTA en la forma Y^{4-}: $K_f'' = \alpha_{M^{m+}} \alpha_{Y^{4-}} K_f$. La tabla 13.1 indica que el $\alpha_{Y^{4-}}$ aumenta con el pH hasta que llega a valer 1 cerca de pH 11.

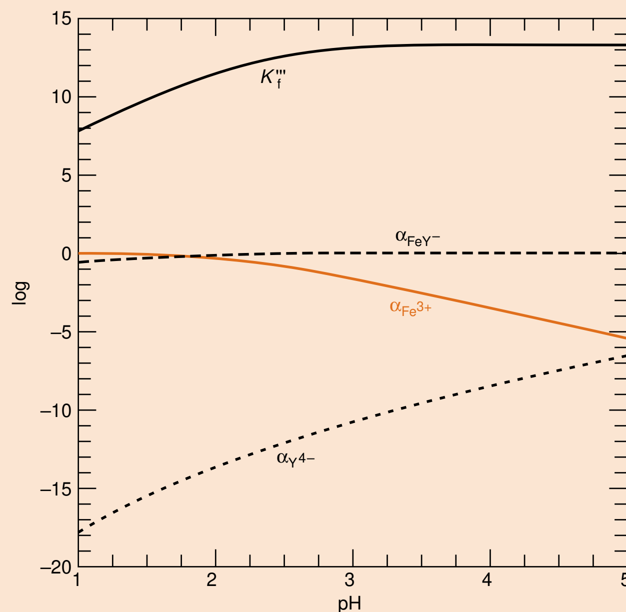
En el apartado 13.3, donde no se usaba ligando complejante auxiliar, se supuso implícitamente que $\alpha_{M^{m+}} = 1$. En realidad, los iones metálicos reaccionan con el agua para formar iones complejos $M(OH)_n$. De hecho, en el apartado 13.3 se eligieron condiciones para que fuera despreciable la hidrólisis y consiguiente formación de $M(OH)_n$. Se pueden hallar esas condiciones para la mayoría de los iones M^{2+}, pero no para los M^{3+} o M^{4+}. Incluso en disoluciones ácidas el Fe^{3+} se hidroliza a $Fe(OH)^{2+}$ y $Fe(OH)_2^+$. (El apéndice I da las constantes de formación de los complejos hidróxidos.) El gráfico adjunto muestra que el $\alpha_{Fe^{3+}}$ es muy próximo a 1 entre pH 1 y pH 2 ($\log \alpha_{Fe^{3+}} \approx 0$), pero disminuye a medida que tiene lugar la hidrólisis. A pH 5 la fracción de Fe(III) en la forma de Fe^{3+} es aproximadamente 10^{-5}.

La constante de formación efectiva del FeY^- en el gráfico tiene tres contribuciones.

$$K_f''' = \frac{\alpha_{Fe^{3+}} \alpha_{Y^{4-}}}{\alpha_{FeY^-}} K_f$$

A medida que aumenta el pH, $\alpha_{Y^{4-}}$ aumenta, y esto incrementa K_f'''. Al aumentar el pH se produce la hidrólisis del metal y $\alpha_{Fe^{3+}}$ disminuye. El aumento de $\alpha_{Y^{4-}}$ se compensa con la disminución de $\alpha_{Fe^{3+}}$, y la constante K_f''' se mantiene prácticamente constante por encima de pH 3. La tercera contribución a K_f''' es α_{FeY^-}, que es la fracción del complejo en la forma de FeY^-. A un pH bajo, parte del complejo se transforma en FeHY, que disminuye el α_{FeY^-} en las proximidades de pH 1. En el intervalo de pH entre 2 y 5, el α_{FeY^-} es prácticamente constante, y vale 1. En disolución neutra y básica se forman complejos como $Fe(OH)Y^{2-}$ y $[Fe(OH)Y]_2^{4-}$, y el α_{FeY^-} disminuye.

Nota: En este libro, los casos estudiados se limitan a aquellos en los que no ocurre hidrólisis, y en los que $\alpha_{M^{m+}}$ está controlada por un ligando auxiliar añadido a propósito. En realidad, la hidrólisis de M^{m+} y MY influye en la mayoría de las valoraciones con EDTA y determina que el análisis teórico se complique más de lo que se pretende en este capítulo.



Contribuciones de $\alpha_{Y^{4-}}$, $\alpha_{Fe^{3+}}$ y α_{FeY^-} a la constante de formación efectiva, K_f''', para FeY^-. Las curvas se calcularon considerando las especie H_6Y^{2+}, H_5Y^+, H_4Y, H_3Y^-, H_2Y^{2-}, HY^{3-}, Y^{4-}, Fe^{3+}, $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, FeY^- y FeHY.

Valoración con EDTA en presencia de agentes complejantes auxiliares

Consideremos ahora una valoración de Zn^{2+} en presencia de NH_3. La ampliación de la ecuación 13.7 precisa una nueva constante de formación condicional que tenga en cuenta el hecho de que sólo algo del EDTA se encuentra en forma de Y^{4-}, y que sólo algo del Zn no unido al EDTA está en forma de Zn^{2+}:

$$K''_f = \alpha_{Zn^{2+}}\alpha_{Y^{4-}}K_f \qquad (13.18)$$

En esta expresión, $\alpha_{Zn^{2+}}$ viene dada por la ecuación 13.17, y $\alpha_{Y^{4-}}$ por la ecuación 13.4. Para valores determinados de pH y de $[NH_3]$, podemos calcular la constante K''_f, y hacer los cálculos de la valoración del mismo modo que en el apartado 13.3, con sólo poner K''_f en lugar de K'_f. En el tratamiento que hemos hecho hasta ahora se ha supuesto que el EDTA es un agente complejante mucho más fuerte que el amoniaco, de forma que prácticamente todo el EDTA añadido se va uniendo al Zn^{2+} mientras queda ion metálico.

K''_f es la constante de formación efectiva a un pH dado y a una concentración dada de agente complejante auxiliar. El recuadro 13.2 ilustra la influencia de la hidrólisis del ion metálico en la constante de formación efectiva.

Ejemplo Valoración con EDTA en presencia de amoniaco

Consideremos la valoración de 50,0 mL de Zn^{2+} $1,00 \times 10^{-3}$ M con EDTA $1,00 \times 10^{-3}$ M a pH 10,00, en presencia de NH_3 0,10 M. (Esta es la concentración de NH_3, pero también hay NH_4^+ en la disolución.) El punto de equivalencia es 50,0 mL. Hallar el pZn^{2+} después de añadir 20,0, 50,0 y 60,0 mL de EDTA.

SOLUCIÓN Aplicando la ecuación 13.17, resulta $\alpha_{Zn^{2+}} = 1,8 \times 10^{-5}$. La tabla 13.1 nos indica que $\alpha_{Y^{4-}} = 0,36$. Por tanto, la constante de formación condicional es

$$K''_f = \alpha_{Zn^{2+}}\alpha_{Y^{4-}}K_f = (1,8 \times 10^{-5})(0,36)(10^{16,50}) = 2,0_5 \times 10^{11}$$

a) *Antes del punto de equivalencia (20,0 mL):* Como el volumen de equivalencia es 50 mL, la fracción de Zn^{2+} que queda sin reaccionar es 30,0/50,0. El factor de dilución es 50,0/70,0. Por consiguiente, la concentración de Zn no unido a EDTA es

$$C_{Zn^{2+}} = \left(\frac{30,0}{50,0}\right)(1,00 \times 10^{-3}\ \text{M})\left(\frac{50,0}{70,0}\right) = 4,3 \times 10^{-4}\ \text{M}$$

$[Zn^{2+}] = \alpha_{Zn^{2+}}C_{Zn^{2+}}$ Esta relación se deduce de la ecuación 13.15.

Sin embargo, casi todo el Zn no unido al EDTA está unido al NH_3. La concentración de Zn^{2+} libre es

$$[Zn^{2+}] = \alpha_{Zn^{2+}}C_{Zn^{2+}} = (1,8 \times 10^{-5})(4,3 \times 10^{-4}) = 7,7 \times 10^{-9}\ \text{M}$$
$$\Rightarrow \quad pZn^{2+} = -\log[Zn^{2+}] = 8,11$$

Hagamos una comprobación. El producto $[Zn^{2+}][OH^-]^2$ es $[10^{-8,11}][10^{-4,00}]^2 = 10^{-16,11}$, que no supera el producto de solubilidad del $Zn(OH)_2$ ($K_{ps} = 10^{-15,52}$).

b) *En el punto de equivalencia (50,0 mL):* En el punto de equivalencia, el factor de dilución es 50,0/100,0, de modo que $[ZnY^{2-}] = (50,0/100,0)(1,00 \times 10^{-3}\ \text{M}) = 5,00 \times 10^{-4}$. Al igual que en el apartado 13.3, podemos escribir

	$C_{Zn^{2+}}$ +	EDTA ⇌	ZnY^{2-}
Concentración inicial (M)	0	0	$5,00 \times 10^{-4}$
Concentración final (M)	x	x	$5,00 \times 10^{-4} - x$

$$K''_f = 2,05 \times 10^{11} = \frac{[ZnY^{2-}]}{[C_{Zn^{2+}}][EDTA]} = \frac{5,00 \times 10^{-4} - x}{x^2}$$
$$\Rightarrow \quad x = C_{Zn^{2+}} = 4,9 \times 10^{-8}\ \text{M}$$

$$[Zn^{2+}] = \alpha_{Zn^{2+}}C_{Zn^{2+}} = (1,8 \times 10^{-5})(4,9 \times 10^{-8}) = 8,9 \times 10^{-13}\ \text{M}$$
$$\Rightarrow \quad pZn^{2+} = -\log[Zn^{2+}] = 12,05$$

c) *Después del punto de equivalencia (60 mL):* Ahora se ha pasado el punto de equivalencia, y por tanto casi todo el cinc se encuentra en la forma ZnY^{2-}. Como el factor de dilución es 50,0/110,0 para el cinc, resulta

$$[ZnY^{2-}] = \left(\frac{50{,}0}{110{,}0}\right)(1{,}00 \times 10^{-3}\ M) = 4{,}5 \times 10^{-4}\ M$$

También se conoce la concentración de exceso de EDTA, cuyo factor de dilución es 10,0/110,0:

$$[EDTA] = \left(\frac{10{,}0}{110{,}0}\right)(1{,}00 \times 10^{-3}\ M) = 9{,}1 \times 10^{-5}\ M$$

Conocidos $[ZnY^{2-}]$ y [EDTA], se puede usar la constante de equilibrio para hallar $[Zn^{2+}]$:

$$\frac{[ZnY^{2-}]}{[Zn^{2+}][EDTA]} = \alpha_{Y^{4-}} K_f = K_f' = (0{,}36)(10^{16{,}50}) = 1{,}1 \times 10^{16}$$

$$\frac{[4{,}5 \times 10^{-4}]}{[Zn^{2+}][9{,}1 \times 10^{-5}]} = 1{,}1 \times 10^{16} \quad \Rightarrow \quad [Zn^{2+}] = 4{,}3 \times 10^{-16}\ M$$

$$\Rightarrow \quad pZn^{2+} = 15{,}36$$

Hay que advertir que pasado el punto de equivalencia ya no influye la presencia de NH_3, porque conocemos las concentraciones tanto de $[ZnY^{2-}]$ como de [EDTA].

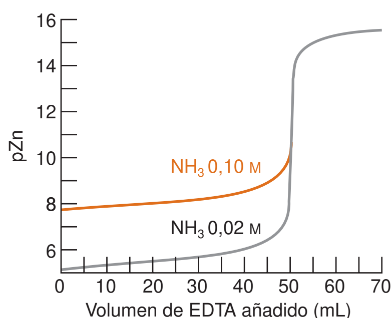


Figura 13.12 Curvas de valoración de 50,0 mL de Zn^{2+} 1,00 × 10^{-3} M con EDTA 1,00 × 10^{-3} M, a pH 10,00, en presencia de dos concentraciones distintas de NH_3.

La figura 13.12 compara las curvas de valoración de Zn^{2+} en presencia de dos concentraciones distintas de agente complejante auxiliar. Cuanto mayor es la concentración de NH_3, menor es el cambio de pZn^{2+} en las proximidades del punto de equivalencia. Cuando se usa un agente ligando auxiliar, se debe usar una cantidad tal que no dificulte la percepción del punto final de la valoración. La lámina en color 6 muestra cómo varía el aspecto de una disolución de cobre-amoniaco durante su valoración con EDTA.

13.6 Indicadores de iones metálicos

Métodos para detectar el punto final:

1. Indicadores de ion metálico.
2. Electrodo de mercurio.
3. Electrodo de vidrio (pH).
4. Electrodo selectivo de iones.

La técnica más usual de detectar el punto final en valoraciones con EDTA es mediante indicadores de iones metálicos. Como formas alternativas se puede usar un electrodo de mercurio (figura 13.8 y ejercicio 15.B) o un electrodo selectivo de iones (apartado 15.6). Un electrodo de pH puede seguir el curso de la valoración si se trabaja en medio no tamponado, porque el H_2Y^{2-} libera $2H^+$ cuando forma un complejo metálico.

Un **indicador de ion metálico** (tabla 13.3) es un compuesto cuyo color cambia cuando se une a un ion metálico. En la tabla 13.3 se encuentran varios indicadores conocidos. *Para que sea útil un indicador, debe unirse al metal con menos fuerza que el EDTA.*

Demostración 13.1 Viraje de un indicador de ion metálico

Esta demostración ilustra el cambio de color asociado a la reacción 13.19, y muestra cómo un segundo colorante añadido puede producir un cambio de color más fácilmente detectable.

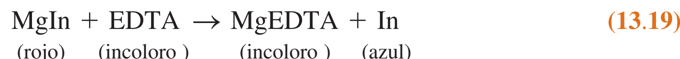
DISOLUCIONES STOCK

Tampón (pH 10,0): Añadir 142 mL de amoniaco acuoso concentrado (14,5 M) a 17,5 g de cloruro amónico y diluir a 250 mL con agua.
$MgCl_2$: 0,05 M
EDTA: $Na_2H_2EDTA \cdot 2H_2O$ 0,05 M

Preparar una disolución que contenga 25 mL de $MgCl_2$, 5 mL de tampón y 300 mL de agua. Añadir 6 gotas de indicador negro de eriocromo T (tabla 13.3), y valorar con EDTA. Observar el cambio de color desde rojo vino a azul pálido en el punto final (lámina en color 7a).

En opinión de algunos observadores, el cambio de color del indicador no es tan brusco como sería de desear. Los colores pueden modificarse añadiendo un colorante «inerte», cuyo color cambia la apariencia de la disolución antes y después del punto de equivalencia. Añadiendo 3 mL de rojo de metilo (tabla 12-4) (o muchos otros colorantes amarillos) se produce un color naranja antes del punto final y un color verde después de él. Esta secuencia se ve en la lámina en color 7b.

Un análisis típico puede ser la valoración del Mg^{2+} con EDTA, usando negro de eriocromo T como indicador



$$\underset{\text{(rojo)}}{\text{MgIn}} + \underset{\text{(incoloro)}}{\text{EDTA}} \rightarrow \underset{\text{(incoloro)}}{\text{MgEDTA}} + \underset{\text{(azul)}}{\text{In}} \qquad (13.19)$$

Al principio de la valoración se añade una pequeña cantidad de indicador (In) a la disolución incolora de Mg^{2+}, con lo que se forma una pequeña cantidad de complejo rojo. A medida que se va añadiendo EDTA, éste reacciona primero con el Mg^{2+} libre. Cuando se consume todo el Mg^{2+} libre, la última porción de EDTA añadida antes del punto de equivalencia desplaza al indicador del complejo rojo, MgIn. El cambio de color del rojo del MgIn al azul del In libre señala el punto final de la valoración (demostración 13.1).

El indicador debe ceder el metal al EDTA.

La mayoría de los indicadores de iones metálicos son también indicadores ácido-base, cuyos valores de pK_a aparecen en la tabla 13.3. Como el color del indicador libre depende del pH, la mayoría de los indicadores sólo se pueden usar en determinados intervalos de pH. Por ejemplo, el naranja de xilenol vira del amarillo al rojo cuando se une a un metal a

Tabla 13.3 Indicadores comunes de ion metálico

Nombre	Estructura	pK_a	Color del indicador libre	Color del complejo con el ion metálico
Negro de eriocromo T	(H_2In^-)	pK_2 = 6,3 pK_3 = 11,6	H_2In^- rojo HIn^{2-} azul In^{3-} naranja	rojo vino
Calmagita	(H_2In^-)	pK_2 = 8,1 pK_3 = 12,4	H_2In^- rojo HIn^{2-} azul In^{3-} naranja	rojo vino
Murexida	(H_4In^-)	pK_2 = 9,2 pK_3 = 10,9	H_4In^- rojo-violeta H_3In^{2-} violeta H_2In^{3-} azul	amarillo (con Co^{2+}, Ni^{2+} y Cu^{2+}); rojo con Ca^{2+}
Naranja de xilenol	(H_3In^{3-})	pK_2 = 2,32 pK_3 = 2,85 pK_4 = 6,70 pK_5 = 10,47 pK_6 = 12,23	H_5In^- amarillo H_4In^{2-} amarillo H_3In^{3-} amarillo H_2In^{4-} violeta HIn^{5-} violeta In^{6-} violeta	rojo
Violeta de pirocatecol	(H_3In^-)	pK_1 = 0,2 pK_2 = 7,8 pK_3 = 9,8 pK_4 = 11,7	H_4In rojo H_3In^- amarillo H_2In^{2-} violeta HIn^{3-} rojo-púrpura	azul

PREPARACIÓN Y ESTABILIDAD:

Negro de eriocromo T. Disolver 0,1 g del sólido en 7,5 mL de trietanolamina y 2,5 mL de alcohol absoluto; la disolución es estable durante meses; mejor usarlo en valoraciones por encima de pH 6,5.

Calmagita: 0,05 g/100 mL H_2O; la disolución es estable durante un año en la oscuridad.

Murexida: Triturar 10 mg de murexida junto con 5 g de NaCl reactivo en un mortero limpio; usar 0,2-0,4 g de la mezcla en cada valoración.

Naranja de xilenol: 0,5 g/100 mL H_2O; la disolución es estable indefinidamente.

Violeta de pirocatecol: 0,1 g /100 mL; la disolución es estable varias semanas.

pH 5,4. Este cambio es fácil de observar. A pH 7,5 el cambio de color es del violeta al rojo, que es más difícil de detectar. Un espectrofotómetro puede medir el cambio de color, pero es más conveniente poderlo observar visualmente. La figura 13.13 muestra los intervalos de pH en que pueden ser valorados muchos metales y los indicadores útiles en los distintos intervalos.

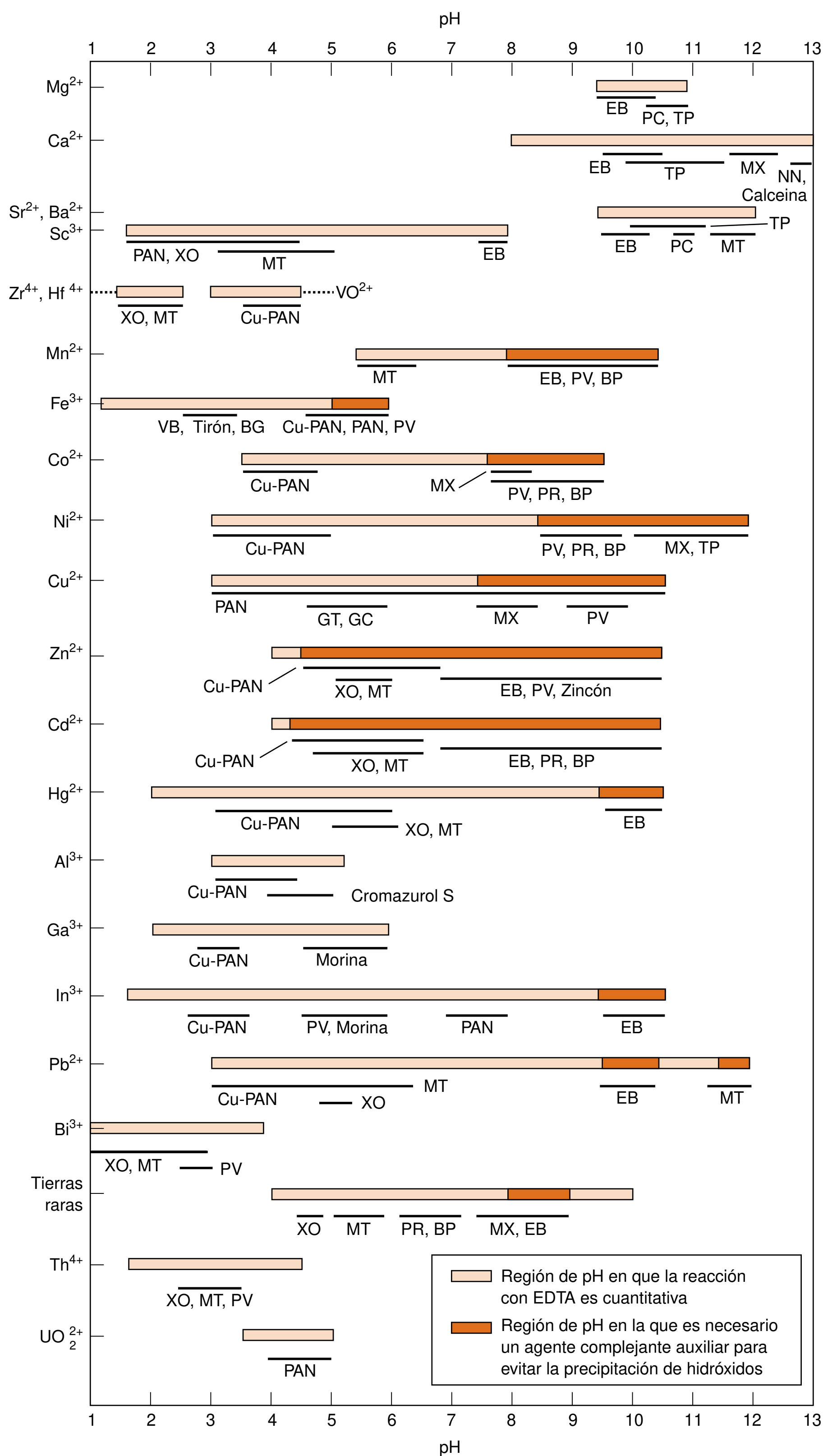


Figura 13.13 Guía para las valoraciones de metales comunes con EDTA. Un color débil indica la región del pH en la cual la reacción con EDTA es cuantitativa. El color intenso muestra la región de pH en que se precisa un agente complejante auxiliar como amoniaco para impedir que precipite el metal. [Adaptado de K. UENO, «Guide for Selecting Conditions of EDTA Titrations», *J. Chem. Ed.,* **1965,** *42*, 432.]

Abreviaturas de los indicadores:
BG, Base leuco del verde de Bindschedler
BP, Rojo de bromopirogalol
EB, Negro de eriocromo T
GC, Rojo de glicinotimol
GT, Azul de glicinotimol
MT, Azul de metiltimol
MX, Murexida
NN, Colorante de Patton y Reeder
PAN, Piridilazonaftol
Cu-PAN, PAN más Cu-EDTA
PC, *o*-Cresolftaleincomplexona
PR, Rojo de pirogalol
PV, Violeta de pirocatecol
TP, Timolftaleincomplexona
VB, Base de azul de variamina B
XO, Naranja de xilenol

Las disoluciones de los indicadores azo (compuestos con enlaces —N=N—) se alteran con facilidad, y en muchos casos se deben preparar de nuevo cada semana. La disolución de murexida se debe preparar diariamente.

Para que un indicador sea útil en la valoración de un ion metálico con EDTA, el indicador debe ceder el ion metálico al EDTA. Cuando el metal no se libera del indicador, se dice que el metal **bloquea** al indicador. El negro de eriocromo T se bloquea por Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+} y Al^{3+}, y por consiguiente no se puede usar en valoraciones directas de ninguno de estos metales. No obstante, puede usarse en retrovaloraciones. Por ejemplo, se puede añadir un exceso de EDTA a la disolución de Cu^{2+}, añadir el indicador, y valorar el exceso de EDTA con Mg^{2+}.

Cuestión ¿Cuál será el cambio de color si se hace la valoración por retroceso?

13.7 Técnicas de valoración con EDTA

Dada la gran cantidad de elementos que se pueden determinar por valoración con EDTA, no es raro que exista una extensa bibliografía sobre modificaciones de ciertos procedimientos básicos.[11, 13] En este apartado comentaremos algunas de las técnicas de mayor importancia.

Valoración directa

En una **valoración directa** se valora el ion metálico con una disolución estándar de EDTA. La disolución se tampona a un pH adecuado, para que la constante de formación condicional metal-EDTA sea grande, y el color del indicador libre sea suficientemente distinto del complejo metal-indicador.

Se puede utilizar un *agente complejante auxiliar* (por ejemplo, amoniaco, tartratro, citrato o trietanolamina) para impedir que el ion metálico precipite en ausencia de EDTA. Por ejemplo, la valoración del Pb^{2+} se realiza en tampón de amoniaco a pH 10, en presencia de tartrato, que compleja al ion metálico y no deja que precipite el $Pb(OH)_2$. El complejo plomo-tartrato debe ser menos estable que el complejo plomo-EDTA, o de lo contrario la valoración no sería posible.

Valoración por retroceso

Una **valoración por retroceso** consiste en añadir una cantidad en exceso de EDTA, y valorar a continuación el exceso de EDTA con una disolución estándar de un ion metálico. Se tiene que recurrir a una valoración por retroceso cuando el analito precipita en ausencia de EDTA, o cuando el analito reacciona demasiado lentamente con EDTA en las condiciones de la valoración, o cuando bloquea al indicador. El ion metálico usado en una valoración por retroceso no debe desplazar el ion metálico de su complejo con EDTA.

Eliminación del plomo[14]

Descontaminar suelos contaminados es un gran reto que tienen los investigadores científicos. En cierto lugar de New Jersey contaminado con 2 g de plomo por kg de suelo, unos biotecnólogos encontraron que la planta mostaza india puede secuestrar hasta 4 g de plomo por kilogramo de planta seca. Las plantas de guisantes llegan a tomar 10 g por kg. A continuación las plantas se pueden cosechar y procesar para recuperar el plomo.

¿Qué tiene que ver esto con el EDTA? El plomo se encuentra en el suelo principalmente en forma de sales insolubles o fuertemente enlazado a las arcillas, y las plantas no pueden disponer de él fácilmente. Si se añade EDTA al suelo, el plomo se solubiliza como $Pb(EDTA)^{2-}$ y puede llegar a las raíces de las plantas. Una desventaja de este método es que si llueve después del tratamiento, el $Pb(EDTA)^{2-}$ puede migrar por el suelo y dispersarse aún más.



Ejemplo Una valoración por retroceso

El Ni^{2+} se puede determinar por valoración por retroceso usando disolución estándar de Zn^{2+} a pH 5,5 e indicador naranja de xilenol. Se valoran 25,00 mL de Ni^{2+} en HCl diluido con 25,00 mL de Na_2EDTA 0,052 83 M. Se neutraliza la disolución con NaOH, y se ajusta el pH a 5,5. Al añadir unas gotas de indicador la disolución se vuelve amarilla. La valoración del exceso de EDTA con Zn^{2+} 0,022 99 M, consume 17,61 mL para alcanzar el viraje a rojo. ¿Cuál es la molaridad del Ni^{2+} en la muestra?

SOLUCIÓN Se trata la muestra con 25,00 mL de EDTA 0,052 83 M, que contienen (25,00 mL)·(0,052 83 M) = 1,320 8 mmol de EDTA. En la valoración por retroceso se con-

sumen (17,61 mL)·(0,022 99 M) = 0,404 9 mmol de Zn^{2+}. Como un mol de EDTA reacciona con un mol de ion metálico, debía haber

$$1{,}320\,8 \text{ mmol EDTA} - 0{,}404\,9 \text{ mmol } Zn^{2+} = 0{,}915\,9 \text{ mmol } Ni^{2+}$$

La concentración de Ni^{2+} 0,915 9 mmol/25,00 mL = 0,036 64 M.

Una valoración de EDTA por retroceso evita la precipitación del analito. Por ejemplo, el Al^{3+} precipita como $Al(OH)_3$ a pH 7 en ausencia de EDTA. Una disolución ácida de Al^{3+} se puede tratar con exceso de EDTA, ajustar a pH 7-8 con acetato sódico, y hervir para asegurar la completa complejación del ion en forma de un complejo estable y soluble, $Al(EDTA)^-$. A continuación la disolución se enfría, se añade indicador negro de eriocromo T, y se valora por retroceso con disolución estándar de Zn^{2+}.

Valoración por desplazamiento

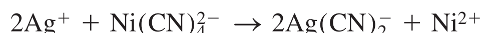
Los iones metálicos que no tienen un indicador adecuado se pueden determinar mediante una **valoración por desplazamiento**. Este procedimiento consiste en añadir al analito un exceso de $Mg(EDTA)^{2-}$, desplazar al Mg^{2+}, y valorarlo a continuación con disolución estándar de EDTA.



$$M^{n+} + MgY^{2-} \rightarrow MY^{n-4} + Mg^{2+} \qquad \textbf{(13.20)}$$

El Hg^{2+} se determina de esta manera. La constante de formación del $Hg(EDTA)^{2-}$ debe ser mayor que la constante de formación del $Mg(EDTA)^{2-}$, o de lo contrario no se produce el desplazamiento del Mg^{2+} del complejo $Mg(EDTA)^{2-}$.

No se conoce un indicador adecuado para Ag^+. Sin embargo, el Ag^+ desplaza al Ni^{2+} del ion tetracianoniquelato(II):



$$2Ag^+ + Ni(CN)_4^{2-} \rightarrow 2Ag(CN)_2^- + Ni^{2+}$$

El Ni^{2+} liberado se puede valorar después con EDTA, y así hallar la cantidad de Ag^+ en la muestra.

Valoración indirecta

Los aniones que precipitan con ciertos iones metálicos se pueden determinar con EDTA mediante una **valoración indirecta**. Por ejemplo, se puede determinar sulfato precipitándolo con exceso de Ba^{2+} a pH 1. El $BaSO_4(s)$ se lava, y después se hierve con exceso de EDTA a pH 10, para solubilizar el precipitado gracias a la formación de $Ba(EDTA)^{2-}$. El exceso de EDTA se valora por retroceso con Mg^{2+}. Alternativamente, se puede precipitar un anión con un exceso de ion metálico.

El precipitado se filtra y lava, y el exceso de ion metálico en el filtrado se valora con EDTA. Aniones como CO_3^{2-}, CrO_4^{2-}, S^{2-} y SO_4^{2-} se pueden valorar con EDTA mediante una valoración indirecta.[15]

Enmascaramiento

El enmascaramiento se utiliza para impedir que un elemento interfiera en el análisis de otro elemento. El enmascaramiento no se limita a las valoraciones con EDTA. Vea el recuadro 13.3 para una importante aplicación del enmascaramiento.

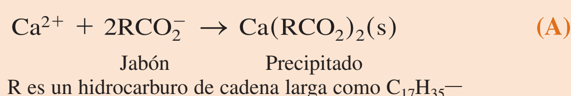
Un **agente enmascarante** es un reactivo que protege a algún componente que acompaña al analito, para que no reaccione con EDTA. Por ejemplo, en una mezcla de Mg^{2+} y Al^{3+} se puede enmascarar primero el Al^{3+} con F^- para permitir que sólo reaccione el Mg^{2+} con EDTA.

El cianuro enmascara los siguientes cationes: Cd^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}, Cu^+, Ag^+, Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Fe^{2+} y Fe^{3+}, pero no enmascara Mg^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+} o Pb^{2+}. Cuando se añade cianuro a una disolución que contiene Cd^{2+} y Pb^{2+}, sólo reacciona el Pb^{2+} con EDTA. (*Precaución:* El cianuro forma HCN gaseoso, que es tóxico, por debajo de pH 11. Las disoluciones de cianuro deben ser fuertemente básicas, y manejarse sólo en una vitrina.) El fluoruro enmascara Al^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+} y Be^{2+}. (*Precaución:* El HF, que se forma por reacción de F^- con disoluciones ácidas, es muy peligroso y no debe entrar en contacto con la piel ni con los ojos. Es posible que no se noten molestias de inmediato, pero a pesar de ello se debe lavar el área afectada con agua abundante, y después tratar con un gel de

Recuadro 13.3 Dureza del agua

El término *dureza* se refiere a la concentración total de iones alcalinotérreos (Grupo 2) que hay en el agua. Como la concentración de Ca^{2+} y Mg^{2+}, de ordinario, es mucho mayor que la de otros iones alcalinotérreos, la dureza prácticamente es igual a $[Ca^{2+}]+[Mg^{2+}]$. La dureza se expresa, por lo general, por el número equivalente de miligramos de $CaCO_3$ por litro. Así, si $[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] = 1$ mM diremos que la dureza es 100 mg de $CaCO_3$ por litro = 1 mM de $CaCO_3$. Un agua de dureza inferior a 60 mg de $CaCO_3$ por litro se considera «blanda». Si la dureza es superior a 270 mg/L el agua se considera «dura». La *dureza específica* indica la concentración individual de cada ion alcalinotérreo.

El agua dura reacciona con el jabón formando grumos insolubles.



$$Ca^{2+} + 2RCO_2^- \rightarrow Ca(RCO_2)_2(s) \qquad \textbf{(A)}$$

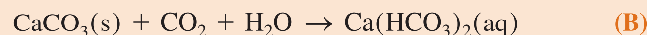
Jabón — Precipitado

R es un hidrocarburo de cadena larga como $C_{17}H_{35}$—

El Ca^{2+} y el Mg^{2+} pueden consumir una cantidad importante del jabón que se utiliza en limpieza. El agua dura deja depósitos sólidos o costras en las tuberías cuando se evapora. No se teme que el agua dura sea perjudicial para la salud. La dureza del agua es beneficiosa en agua de riego, porque los iones alcalinotérreos tienden a *flocular* (producir agregados) las partículas coloidales del suelo, y por consiguiente aumentar la permeabilidad del suelo al agua. El agua blanda ataca al hormigón, y a otros derivados del cemento.

Para medir la dureza total, se trata la muestra con ácido ascórbico (o hidroxilamina), para reducir el Fe^{3+} a Fe^{2+}, y con cianuro, para enmascarar Fe^{2+}, Cu^+ y otros iones metálicos minoritarios. La valoración con EDTA a pH 10 en medio amoniacal tamponado da la concentración total de Ca^{2+} y Mg^{2+}. La concentración de Ca^{2+} se puede determinar por separado, si la valoración se hace a pH 13 sin amoniaco. A este pH, precipita $Mg(OH)_2$, y ya no reacciona con el EDTA. La interferencia de muchos iones metálicos se puede reducir mediante una elección correcta del indicador.[16]

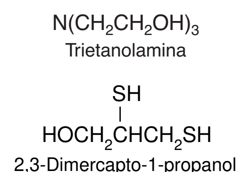
Los carbonatos insolubles se convierten en bicarbonatos solubles mediante exceso de CO_2:



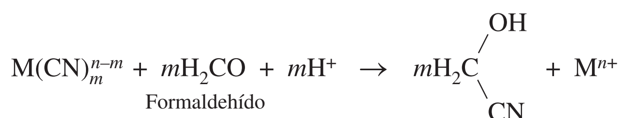
$$CaCO_3(s) + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2(aq) \qquad \textbf{(B)}$$

El calor convierte los bicarbonatos en carbonatos (por pérdida de CO_2), y se forma un precipitado de $CaCO_3$. La reacción inversa a la B forma depósitos sólidos que obstruyen las tuberías de una caldera. La fracción de dureza a causa del $Ca(HCO_3)_2(aq)$ se llama *dureza temporal*, porque este calcio se pierde al calentar (por precipitación de $CaCO_3$). La dureza debida a otras sales (sobre todo $CaSO_4$ disuelto), se llama *dureza permanente*, porque no se elimina por calefacción.

gluconato cálcico, que se debe tener a mano *antes* del accidente. Ante todo se deben ser llevar guantes de goma como medida de protección.) La trietanolamina enmascara Al^{3+}, Fe^{3+} y Mn^{2+}; y el 2,3-dimercapto-1-propanol enmascara Bi^{3+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+} y Pb^{2+}.



El **desenmascaramiento** es el proceso por el cual se libera un ion metálico que estaba enmascarado. Los complejos con cianuro se pueden desenmascar con formaldehído.



$$M(CN)_m^{n-m} + mH_2CO + mH^+ \rightarrow mH_2C(OH)(CN) + M^{n+}$$

Formaldehído

La tiourea enmascara Cu^{2+}, reduciéndolo a Cu^+, y formando un complejo con éste. El cobre se puede liberar del complejo con tiourea, como Cu^{2+}, por oxidación con H_2O_2. La selectividad conseguida por enmascaramiento-desenmascaramiento y control de pH permite determinar por valoración con EDTA cada uno de los componentes de mezclas complejas de iones metálicos.

Términos importantes

Ácido de Lewis
Agente complejante auxiliar
Agente enmascarante
Base de Lewis
Bloqueo
Constante de estabilidad
Constante de formación
Constante de formación acumulativa
Constante de formación condicional
Desenmascaramiento
Efecto quelato
Indicador de ion metálico
Ligando monodentado
Ligando multidentado
Ligando quelante
Valoración complexométrica
Valoración directa
Valoración indirecta
Valoración por desplazamiento
Valoración por retroceso

Resumen

En una valoración complexométrica, el analito y el valorante forman un ion complejo, y la constante de equilibrio se llama constante de formación, K_f. Los ligandos quelantes (multidentados) forman complejos más estables que los ligandos monodentados, porque la entropía de formación del complejo favorece más la unión de un ligando grande que la de muchos ligandos pequeños. Las constantes de enlace con metales de los ácidos aminocarboxílicos sintéticos, como el EDTA, son grandes, y se usan ampliamente en Química analítica.

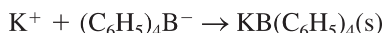
Las constantes de formación con EDTA se expresan en términos de $[Y^{4-}]$, aun cuando existen 6 formas protonadas de EDTA. Como la fracción (de EDTA libre en la forma de Y^{4-} depende del pH, se define una constante condicional (o efectiva) de formación como $K'_f = \alpha_{Y^{4-}} K_f = [MY^{4-}]/[M][EDTA]$. Esta constante describe la reacción hipotética $M^{n+} + EDTA \rightleftharpoons MY^{4-}$, donde EDTA significa todas las formas de EDTA no unido al ion metálico. Los cálculos de las valoraciones se clasifican en tres categorías. Cuando hay exceso de M^{n+}, el pM se calcula directamente de $pM = -\log[M^{n+}]$. Cuando existe exceso de EDTA, conocemos $[MY^{n-4}]$ y [EDTA]; y se puede calcular $[M^{n+}]$ a partir de la constante de formación condicional. En el punto de equivalencia, la condición $[M^{n+}] = [EDTA]$ nos permite hallar $[M^{n+}]$. En una hoja de cálculo se puede aplicar una única ecuación para todas las regiones de la curva de valoración.

Cuanto mayor es la constante de formación efectiva, más brusco es el salto de la curva de valoración con EDTA. A veces es necesario añadir agentes complejantes auxiliares para mantener los iones metálicos en disolución, aunque reducen el salto de la curva de valoración. Para hacer cálculos sobre una disolución que contiene EDTA y agentes complejantes auxiliares se utilizan constantes de formación condicionales $K''_f = \alpha_M \alpha_{Y^{4-}} K_f$, donde α_M es la fracción de ion metálico libre, no complejado por el agente auxiliar.

La detección del punto final se suele hacer mediante indicadores de iones metálicos, un electrodo de vidrio, un electrodo selectivo o un electrodo de mercurio. Cuando no se puede hacer una valoración directa, porque el analito es inestable,o reacciona lentamente con EDTA, o no tiene un indicador adecuado, puede ser factible una valoración por retroceso del exceso de EDTA, o una valoración por desplazamiento de $Mg(EDTA)^{2-}$. Los agentes enmascarantes impiden la interferencia de especies indeseables. Existen procedimientos de valoración indirecta para la determinación de muchos aniones o de otras especies que no reaccionan directamente con EDTA.

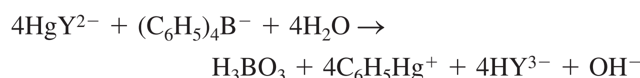
Ejercicios

13.A. Se precipita con tetrafenilborato de sodio el potasio contenido en 250,0(±0,1) mL de agua:



$$K^+ + (C_6H_5)_4B^- \rightarrow KB(C_6H_5)_4(s)$$

El precipitado se filtra, lava, y disuelve en un disolvente orgánico, y después se trata con exceso de $Hg(EDTA)^{2-}$:



$$4HgY^{2-} + (C_6H_5)_4B^- + 4H_2O \rightarrow H_3BO_3 + 4C_6H_5Hg^+ + 4HY^{3-} + OH^-$$

El EDTA liberado consume en su valoración 28,73(±0,03) mL de Zn^{2+} 0,043 7 (±0,000 1) M. Hallar la concentración (y la incertidumbre absoluta) del K^+ en la muestra original.

13.B. Una muestra de 25,00 mL que contiene Fe^{3+} y Cu^{2+} consume 16,06 mL de EDTA 0,508 3 M en la valoración de ambos. A 50,00 mL de muestra problema se le añade NH_4F para complejar el Fe^{3+}. Después se reduce el Cu^{2+} y se enmascara con tiourea. Añadiendo 25,00 mL de EDTA 0,050 83 M se libera el Fe^{3+} de su complejo con fluoruro, y se forma el complejo con EDTA. El exceso de EDTA consume 19,77 mL de disolución de Pb^{2+} 0,018 83 M para alcanzar al punto final, usando naranja de xilenol. Hallar la concentración de Cu^{2+} en el problema.

13.C. Calcular pCu^{3+} (hasta la segunda cifra decimal) para los siguientes puntos de la valoración de 50,0 mL de EDTA 0,040 0 M con $Cu(NO_3)_2$ 0,080 0 M a pH 5,00:

***a*)** 0,1 mL	***d*)** 15,0 mL	***g*)** 25,0 mL
***b*)** 5,0 mL	***e*)** 20,0 mL	***h*)** 26,0 mL
***c*)** 10,0 mL	***f*)** 24,0 mL	***i*)** 30,0 mL

Trazar un gráfico de pCu^{2+} frente el volumen del valorante.

13.D. Calcular la concentración de H_2Y^{2-} en el punto de equivalencia del ejercicio 13.C.

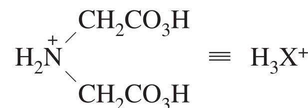
13.E. Se valora Mn^{2+} 0,010 0 M con EDTA 0,005 00 M a pH 7,00.

***a*)** ¿Cuál es la concentración de Mn^{2+} libre en el punto de equivalencia?

***b*)** ¿Cuál es cociente$[H_3Y^-]/[H_2Y^{2-}]$ cuando se ha añadido exactamente el 63,7% del volumen de equivalencia?

13.F. Una disolución que contiene 20,0 mL de Co^{2+} $1,00 \times 10^{-3}$ M en presencia de $C_2O_4^{2-}$ 0,10 M A pH 9,00 se valora con EDTA $1,00 \times 10^{-2}$ M. Usando las constantes de formación que figuran en la tabla 13.2 y en el apéndice I, calcular pCo^{2+} después de añadir los siguientes volúmenes de EDTA: 0, 1,00, 2,00, y 3,00 mL. Suponer que la concentración de $C_2O_4^{2-}$ se fija en 0,10 M. Trazar a grandes rasgos la curva de pCo^{2+} frente mililitros de EDTA.

13.G. El ácido iminodiacético forma complejos 2:1 con muchos iones metálicos:



$$\alpha_{X^{2-}} = \frac{[X^{2-}]}{[H_3X^+] + [H_2X] + [HX^-] + [X^{2-}]}$$

$$Cu^{2+} + 2X^{2-} \rightleftharpoons CuX_2^{2-} \qquad K = 3,5 \times 10^{16}$$

Se añaden 25,0 mL de una disolución que contiene ácido iminodiacético 0,120 M, tamponado a pH 7,00, a 25,0 mL de Cu^{2+} 0,050 0 M. Sabiendo que a pH 7,00 $\alpha_{X^{2-}} = 4,6 \times 10^{-3}$, calcular la concentración de Cu^{2+} en la disolución que resulta.

Problemas

EDTA

13.1. ¿Qué es el efecto quelato y qué explicación tiene?

13.2. Decir (con palabras) qué significa $\alpha_{Y^{4-}}$. Calcular $\alpha_{Y^{4-}}$ para el EDTA a ***a)*** pH 3,50 y ***b)*** pH 10,50.

13.3. ***a)*** Hallar la constante de formación condicional para el $Mg(EDTA)^{2-}$a pH 9,00.

b) Hallar la concentración de Mg^{2+} libre en una disolución de $Na_2[Mg(EDTA)]$ 0,050 M a pH 9,00.

13.4. *Tampones de iones metálicos.* Por analogía con un tampón de ion hidrógeno, un tampón de ion metálico tiende a mantener la concentración del ion metálico en la disolución. Una mezcla de ácido HA y su base conjugada A^- es un tampón de ion hidrógeno, que mantiene un pH definido por la ecuación $K_a = [A^-][H^+]/[HA]$. Una mezcla de CaY^{2-} y Y^{4-} actúa de tampón de Ca^{2+}, cuya concentración está definida por la ecuación $1/K_f' = [EDTA][Ca^{2+}]/[CaY^{2-}]$. ¿Cuántos gramos de $Na_2EDTA \cdot 2H_2O$ (MF 372,23) se tienen que mezclar con 1,95 g de $Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (MF 200,12) en un matraz aforado de 200 mL para obtener un tampón de pCa^{2+} 9,00 a pH 9,00?

Curvas de valoración con EDTA

13.5. Se valoran 100,0 mL de una disolución del ion M^{n+} 0,050 0 M, tamponada a pH 9,00, con EDTA 0,050 0 M.

a) ¿Cuál es el volumen de equivalencia, V_e, expresado en mililitros?

b) Calcular la concentración de M^{n+} para $V = \frac{1}{2}V_e$.

c) ¿Cuál es la fracción ($\alpha_{Y^{4-}}$) de EDTA libre en forma de Y^{4-} a pH 9,00?

d) La constante de formación (K_f) es $10^{12,00}$. Calcular la constante de formación condicional, K_f' ($= \alpha_{Y^{4-}}K_f$).

e) Calcular la concentración de M^{n+} a $V = V_e$.

f) ¿Cuál es la concentración de M^{n+} a $V = 1{,}100\ V_e$?

13.6. Calcular pCo^{2+} para los siguientes puntos de la valoración de 25,00 mL de Co^{2+} 0,020 26 M con EDTA 0,038 55 M a pH 6,00: ***a)*** 12,00 mL; ***b)*** V_e; ***c)*** 14,00 mL.

13.7. Se valoran 25,00 mL de una disolución de $MnSO_4$ 0,020 0 M, tamponada a pH 8,00, con EDTA 0,010 0 M. Calcular pMn^{2+} después de añadir los siguientes volúmenes de EDTA, y esbozar la curva de valoración:

a) 0 mL	***d)*** 49,0 mL	***g)*** 50,1 mL
b) 20,0 mL	***e)*** 49,9 mL	***h)*** 55,0 mL
c) 40,0 mL	***f)*** 50,0 mL	***i)*** 60,0 mL

13.8. Usando los mismos volúmenes que en problema 13.7, calcular pCa^{2+} durante la valoración de 25,00 mL de EDTA 0,020 00 M con $CaSO_4$ 0,010 00 M a pH 10,00.

13.9. Calcular la molaridad de HY^{3-} de una disolución preparada mezclando 10,00 mL de $VOSO_4$ 0,010 0 M, 9,90 mL de EDTA 0,010 0 M, y 10,0 mL de un tampón de pH 4,00.

13.10. *Valoración de un ion metálico con EDTA.* Usando la ecuación 13.11 calcular las curvas de valoración (pM frente a volumen de EDTA añadido) de 10,00 mL de M^{2+} (Cd^{2+} o Cu^{2+}) 10,00 mM con 10,00 mL de EDTA a pH 5,00. Representar las dos curvas.

13.11. *Influencia del pH en las valoraciones con EDTA.* Usando la ecuación 13.11, calcular las curvas de valoración (pCa^{2+} frente a mililitros de EDTA añadido) de 10,00 mL de Ca^{2+} 1,00 mM con EDTA 1,00 mM, a pH 5,00, 6,00, 7,00, 8,00 y 9,00. Representar las curvas, y compararlas con las de la figura 13.8.

13.12. *Valoración de EDTA con un ion metálico.* Usar la ecuación 13.12 para reproducir los resultados del ejercicio 13.C.

Agentes complejantes auxiliares

13.13. Decir la finalidad de un agente complejante auxiliar, y dar un ejemplo de su uso.

13.14. Según el apéndice I, el Cu^{2+} forma dos complejos con el acetato:

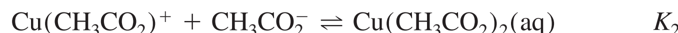


$$Cu^{2+} + CH_3CO_2^- \rightleftharpoons Cu(CH_3CO_2)^+ \qquad \beta_1\ (= K_1)$$



$$Cu^{2+} + 2CH_3CO_2^- \rightleftharpoons Cu(CH_3CO_2)_2(aq) \qquad \beta_2$$

a) Consultando el recuadro 6.2, encontrar K_2 correspondiente a la reacción



$$Cu(CH_3CO_2)^+ + CH_3CO_2^- \rightleftharpoons Cu(CH_3CO_2)_2(aq) \qquad K_2$$

b) Considerar 1,00 mL de una disolución, preparada mezclando $1{,}00 \times 10^{-4}$ mol de $Cu(ClO_4)_2$ y 0,100 mol de CH_3COONa. Usando la ecuación 13.16, hallar la fracción de cobre en forma de Cu^{2+}.

13.15. Calcular pCu^{2+} de los siguientes puntos de la valoración de 50,00 mL de Cu^{2+} 0,010 0 M con EDTA 0,010 0 M a pH 11,00, en presencia de NH_3 a una concentración *impuesta* 0,100 M.

a) 0 mL	***c)*** 45,00 mL	***e)*** 55,00 mL
b) 1,00 mL	***d)*** 50,00 mL	

13.16. Considerese la deducción de la ecuación 13.16 para la fracción α_M.

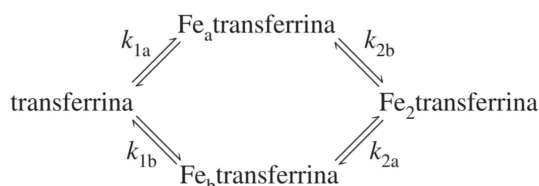
a) Deducir las siguientes expresiones para las fracciones α_{ML} y α_{ML_2}:

$$\alpha_{ML} = \frac{\beta_1[L]}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2} \qquad \alpha_{ML_2} = \frac{\beta_2[L]^2}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2}$$

b) Calcular los valores de α_{ML} y α_{ML_2} para las condiciones del problema 13.14.

13.17. *Constantes de microequilibrio de asociación metal con proteína.* La transferrina, una proteína transportadora de hierro, tiene dos puntos de enlace con el metal, que se designan como a y b. Las

constantes del *microequilibrio* de formación de cada uno de estos enlaces quedan definidas como sigue:



Por ejemplo, la constante de formación k_{1a} corresponde a la reacción Fe^{3+} + transferrina $\rightleftharpoons$ Fe_atransferrina, con el ion metálico enlazado en el punto activo a:

$$k_{1a} = \frac{[Fe_a\text{transferrina}]}{[Fe^{3+}][\text{transferrina}]}$$

***a*)** Escribir las reacciones químicas correspondientes a las constantes macroscópicas convencionales de formación, K_1 y K_2.

***b*)** Demostrar que $K_1 = k_{1a} + k_{1b}$ y que $K_2^{-1} = k_{2a}^{-1} + k_{2b}^{-1}$.

***c*)** Demostrar que $k_{1a}k_{2b} = k_{1b}k_{2a}$. Esta expresión significa que si se conocen tres de las cuatro constantes, se puede conocer automáticamente la cuarta.

***d*)** *Responder a la siguiente cuestión, de importancia para la salud.* Basándose en las constantes que figuran abajo, *hallar las fracciones en equilibrio de cada una de las cuatro especies (que aparecen en el diagrama) cuando circula sangre saturada en un 40% en hierro* (es decir, con una relación Fe/transferrina = 0,80, puesto que cada proteína se enlaza con 2Fe).

Constantes de formación efectivas del plasma sanguíneo a pH 7,4

$k_{1a} = 6{,}0 \times 10^{22}$	$k_{2a} = 2{,}4 \times 10^{22}$
$k_{1b} = 1{,}0 \times 10^{22}$	$k_{2b} = 4{,}2 \times 10^{21}$
$K_1 = 7{,}0 \times 10^{22}$	$K_2 = 3{,}6 \times 10^{21}$

Las constantes de enlace son tan grandes que se puede suponer que apenas hay Fe^{3+} libre. Utilizando las abreviaturas [T] = [transferrina], [FeT] = $[Fe_aT] + [Fe_bT]$, y $[Fe_2T]$ = [Fe_2transferrina], se cumple

Balance de masa del hierro: $[T] + [FeT] + [Fe_2T] = 1$ **(A)**

Balance de masa del hierro: $$\frac{[FeT] + 2[Fe_2T]}{[T] + [FeT] + [Fe_2T]} =$$

$$[FeT] + 2[Fe_2T] = 0{,}8 \quad \textbf{(B)}$$

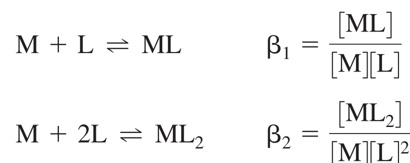
Equilibrios combinados: $$\frac{K_1}{K_2} = 19{,}_{44} = \frac{[FeT]^2}{[T][Fe_2T]} \quad \textbf{(C)}$$

Se tienen, pues, tres ecuaciones con tres incógnitas, de modo que ya se puede abordar el problema.

13.18. *Ecuación de hoja de cálculo en presencia de agentes complejantes auxiliares.* Considerar la valoración del metal M (concentración = C_m, volumen inicial = V_m) con una disolución de EDTA (concentración = C_{EDTA}, volumen añadido = V_{EDTA}) en presencia de un ligando complejante auxiliar (como amoniaco). Seguir el procedimiento general de la deducción visto en el apartado 13.4 para mostrar que la ecuación fundamental que rige una valoración es

$$\phi = \frac{C_{EDTA}V_{EDTA}}{C_mV_m} = \frac{1 + K_f''[M]_{tot} - \dfrac{[M]_{tot} + K_f''[M]_{tot}^2}{C_m}}{K_f''[M]_{tot} + \dfrac{[M]_{tot} + K_f''[M]_{tot}^2}{C_{EDTA}}}$$

donde K_f'' es la constante de formación condicional en presencia del agente complejante auxiliar al pH fijado en la valoración (ecuación 13.18), y $[M]_{tot}$ es la concentración total del metal no unido a EDTA. $[M]_{tot}$ es lo mismo que C_M de la ecuación 13.15. (Cambiamos el símbolo para evitar confusiones entre C_M y C_m.) La ecuación de arriba es la misma que la ecuación 13.11, con la única sustitución de [M] por $[M]_{tot}$ y K_f por K_f''.

13.19.  *Agente complejante auxiliar.* Usar la ecuación deducida en el problema 13.18 para este ejercicio.

***a*)** Preparar una hoja de cálculo para reproducir los tres puntos, correspondientes a 20, 50 y 60 mL, calculados en la valoración de cinc con EDTA en presencia de amoniaco del ejemplo del apartado 13.5.

***b*)** Usar la hoja de cálculo para representar la curva de valoración de 50 mL de Ni^{2+} 0,050 0 M con EDTA 0,100 M a pH 11,00 en presencia de oxalato 0,100 M como ligando auxiliar.

13.20. *Ecuación de hoja de cálculo para la formación de los complejos ML y ML_2.* Considerar la valoración del metal M (concentración = C_m, volumen inicial = V_m) con el ligando L (concentración = C_l, volumen añadido = V_l), que puede formar complejos 1:1 y 2:1:

$$M + L \rightleftharpoons ML \qquad \beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$M + 2L \rightleftharpoons ML_2 \qquad \beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$

Sea α_M la fracción de metal en forma de M, α_{ML} la fracción de la forma ML, y α_{ML_2} la fracción de la forma ML_2. Siguiendo la deducción vista en el apartado 13.5 se podría demostrar que estas fracciones vienen dadas por

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2} \qquad \alpha_{ML} = \frac{\beta_1[L]}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2}$$

$$\alpha_{ML_2} = \frac{\beta_2[L]^2}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2}$$

Las concentraciones de ML y ML_2 son

$$[ML] = \alpha_{ML}\frac{C_mV_m}{V_m + V_l} \qquad [ML_2] = \alpha_{ML_2}\frac{C_mV_m}{V_m + V_l}$$

porque $C_mV_m/(V_m + V_l)$ es la concentración total de todo el metal en la disolución. El balance de masas del ligando es

$$[L] + [ML] + 2[ML_2] = \frac{C_lV_l}{V_m + V_l}$$

Sustituyendo las expresiones de [ML] y [ML_2] en el balance de masas, demostrar que la ecuación fundamental para una valoración de un metal con un ligando es

$$\phi = \frac{C_l V_l}{C_m V_m} = \frac{\alpha_{ML} + 2\alpha_{ML_2} + ([L]/C_m)}{1 - ([L]/C_l)}$$

13.21. *Valoración de* M *con L para formar ML y ML_2.* Usar la ecuación deducida en el problema 13.20, donde M es Cu^{2+} y L es acetato, para resolver el siguiente problema. Se añade acetato 0,500 M a 10,00 mL de Cu^{2+} 0,500 M a pH 7,00 (de forma que todo el ligando está presente como CH_3COO^-, no CH_3COOH). La constantes de formación de Cu $(CH_3COO)^+$ y de $Cu(CH_3COO)_2$ figuran en el apéndice I. Construir una hoja de cálculo en la que se introduzcan valores de pL y se obtengan ***a)*** [L]; ***b)*** V_l; ***c)*** [M]; ***d)*** [ML]; ***e)*** [ML_2]. Preparar un gráfico que muestre las concentraciones de M, L, ML y ML_2 en el intervalo de V_l desde 0 a 3 mL.

Indicadores de ion metálico

13.22. Explicar por qué se da un cambio repentino de color del rojo al azul en la relación 13.19 en el punto de equivalencia, en lugar de forma gradual a lo largo de toda la valoración.

13.23. Enumerar cuatro métodos para detectar el punto final en una valoración con EDTA.

13.24. Se valora ion calcio con EDTA a pH 11 usando calmagita como indicador (tabla 13.3). ¿Cuál es la especie principal de calmagita a pH 11? ¿Qué color se observa antes del punto de equivalencia? ¿Y después del punto de equivalencia?

13.25. El violeta de pirocatecol (tabla 13.3) se usa como indicador de ion metálico en una valoración con EDTA. El procedimiento es como sigue:

1. Añadir un exceso conocido de EDTA al ion metálico desconocido.
2. Ajustar el pH con un tampón adecuado.
3. Valorar por retroceso el exceso de quelante con Al^{3+} estándar.

De los tampones disponibles siguientes, seleccionar el mejor y luego decir qué cambio de color se observará en el punto final. Explicar la respuesta.

a) pH 6–7 ***c)*** pH 8–9
b) pH 7–8 ***d)*** pH 9–10

Técnicas de valoración con EDTA

13.26. Citar tres circunstancias en las que puede ser necesario una valoración por retroceso con EDTA.

13.27. Explicar qué se hace en una valoración por desplazamiento, y dar un ejemplo.

13.28. Dar un ejemplo del uso de un agente enmascarante.

13.29. ¿Qué se entiende por dureza del agua? Explicar la diferencia entre dureza temporal y permanente.

13.30. ¿Cuántos mililitros de EDTA 0,050 0 M se necesitan para reaccionar con 50,0 mL de Ca^{2+} 0,010 0 M? ¿Y con 50,0 mL de Al^{3+} 0,010 0 M?

13.31. Se tratan 50,0 mL de una muestra que contiene Ni^{2+} con 25,0 mL de EDTA 0,050 0 M para complejar todo el Ni^{2+} y dejar un exceso de EDTA en la disolución. El exceso de EDTA se valora por retroceso, y se consumen 5,00 mL de Zn^{2+} 0,050 0 M. ¿Cuál es la concentración del Ni^{2+} en la disolución de partida?

13.32. Se requieren 37,6 mL de disolución de EDTA para valorar una alícuota de 50,0 mL de una disolución que contiene 0,450 g de $MgSO_4$ (MF = 120,37) ¿Cuántos miligramos de $CaCO_3$ (MF 100,09) reaccionarán con 1,00 mL de esta disolución de EDTA?

13.33. Una muestra problema de 1,000 mL que contiene Co^{2+} y Ni^{2+} se trata con 25,00 mL de EDTA 0,038 72 M. La valoración por retroceso con Zn^{2+} 0,021 27 M a pH 5 precisa 23,54 mL para alcanzar el punto final utilizando naranja de xilenol. Una muestra de 2,000 mL del mismo problema se pasa a través de una columna de intercambio iónico que retiene más al Co^{2+} que al Ni^{2+}. El Ni^{2+}, que sale antes de la columna, se trata con 25,00 mL de EDTA 0,038 72 M y requiere 25,63 mL de Zn^{2+} 0,021 27 M en su valoración por retroceso. El Co^{2+} sale de la columna más tarde, y se trata también con 25,00 mL de EDTA 0,038 72 M. ¿Cuántos mililitros de la disolución de cinc 0,021 27 M se requerirán en la valoración por retroceso?

13.34. Se tratan 50,0 mL de una disolución que contiene Ni^{2+} y Zn^{2+} con 25,0 mL de EDTA 0,045 2 M para complejar todo el metal. El exceso de EDTA que no ha reaccionado precisa 12,4 mL de Mg^{2+} 0,012 3 M para que reaccione por completo. A continuación se añade un exceso del reactivo 2,3-dimercapto-1-propanol para desplazar el EDTA del cinc, y se requieren otros 29,2 mL de Mg^{2+} para reaccionar con el EDTA liberado. Calcular la molaridad del Ni^{2+} y del Zn^{2+} en la disolución de partida.

13.35. El ion sulfuro se determina mediante una valoración indirecta con EDTA. A una disolución que contiene 25,00 mL de $Cu(ClO_4)_2$ 0,043 32 M y 15 mL de tampón acetato 1 M (pH 4,5) se le añaden 25,00 mL de disolución problema de sulfuro, mientras se agita vigorosamente. El precipitado de CuS se filtra, y se lava con agua caliente. A continuación se añade amoniaco al filtrado (que contiene exceso de Cu^{2+}) hasta que se observa el color azul del $Cu(NH_3)_4{}^{2+}$. La valoración con EDTA 0,039 27 M requiere 12,11 mL para alcanzar el punto final de la murexida. Calcular la molaridad del sulfuro en el problema.

13.36. *Determinación indirecta de cesio con EDTA.* El ion cesio no forma un complejo estable con EDTA, pero puede determinarse añadiendo un exceso conocido de $NaBiI_4$, en ácido acético concentrado frío y en presencia de exceso de NaI. De esta forma, precipita $Cs_3Bi_2I_9$, que se filtra y desecha. El BiI_4^- en exceso, de color amarillo, se valora con EDTA. El punto final corresponde a la desaparición del color amarillo. (Se usa tiosulfato sódico en esta reacción para evitar que el I^- se oxide a I_2(aq), de color también amarillo, por el O_2 del aire.) La precipitación es francamente selectiva para el Cs^+. Los iones Li^+, Na^+, K^+, y bajas concentraciones de Rb^+ no interfieren, pero sí el Tl^+. Suponer que se tratan 25,00 mL de un problema que contiene Cs^+ con 25,00 mL de $NaBiI_4$ 0,086 40 M, y que el BiI_4^- que no ha reaccionado precisa 14,24 mL de EDTA 0,043 7 M para completar la reacción. Hallar la concentración de Cs^+ en el problema.

13.37. El contenido en azufre de sulfuros insolubles que no se disuelven fácilmente en ácidos se puede determinar por oxidación con Br_2 hasta SO_4^{2-}.[17] Los iones metálicos se desplazan por H^+ en una columna de intercambio iónico, y el sulfato se precipita como $BaSO_4$ mediante un exceso conocido de $BaCl_2$. A continuación, el exceso de Ba^{2+} se valora con EDTA. (Para hacer más claro el punto final del indicador se añade también una pequeña cantidad conocida de Zn^{2+}. El EDTA valora tanto el Ba^{2+} como el Zn^{2+}.) Conociendo el exceso de Ba^{2+}, se puede calcular cuánto azufre había en la muestra de partida. Para analizar el mineral esfalerita (ZnS, MF = 97,46) se suspendieron 5,89 mg de sólido en polvo en una mezcla de tetracloruro de carbono y agua que contenía 1,5 mmol de Br_2. Después de una hora de reposo a 20 °C y dos horas de calefacción a 50 °C, el polvo se disolvió, y se eliminó el disolvente y el exceso de Br_2 por calefacción. El residuo se disolvió en 3 mL de agua, y luego se pasó a través de una columna de intercambio iónico para sustituir Zn^{2+} por H^+. A continuación se añadieron 5,000 mL de $BaCl_2$ 0,014 63 M para precipitar todo el sulfato como $BaSO_4$. Después de añadir 1,000 mL de $ZnCl_2$ 0,010 00 M y 3 mL de tampón de amoniaco a pH 10, el exceso de Ba^{2+} y Zn^{2+} requirió 2,39 mL de EDTA 0,096 3 M para llegar al punto final con negro de eriocromo T. Hallar el % en peso de azufre en la esfalerita. ¿Cuál es el valor teórico?

Prácticas de laboratorio

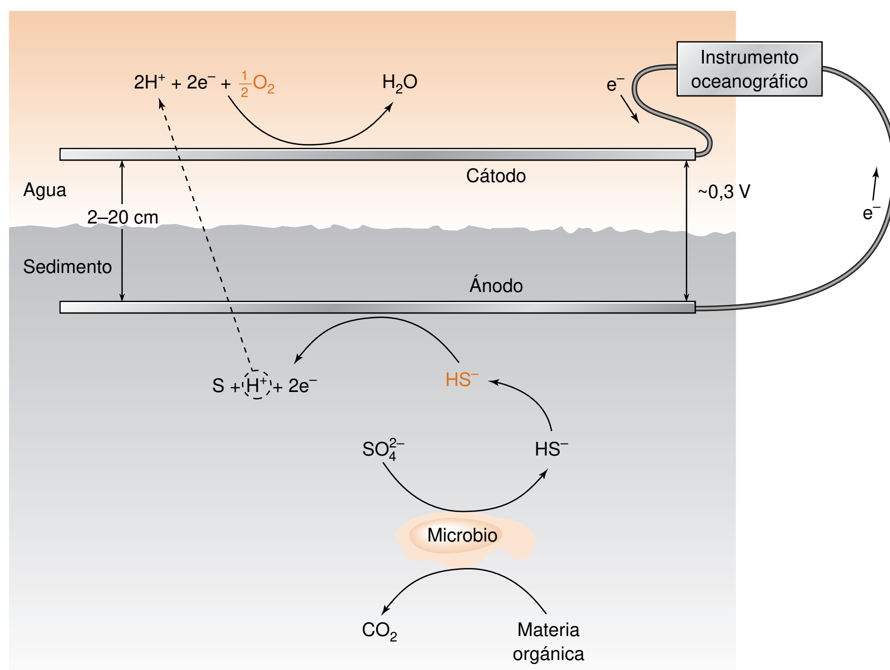
S. F. Novick, «Complexometric Titration of Zinc», *J. Chem. Ed.*, **1997**, *74*, 1463.

D. M. MossMan, R. G. Kooser y L. E. Welch, «The Complexometric Determination of Calcium and Magnesium in Limestone Using a Laser Photometer for Endpoint Identification», *J. Chem. Ed.*, **1996**, *73*, 82.

Fundamentos de electroquímica

14

Obtención de electricidad del suelo oceánico



Cuando se colocan dos electrodos exactamente por encima y por debajo de la interfase sedimento-agua en el subsuelo oceánico, se forma una célula galvánica (una batería), porque un electrodo se encuentra en un entorno oxidante y el otro en un entorno reductor. [Adaptado de C. E. Reimers, L. M. Tender, S. Fertig y W. Wang, «Harvesting Energy from the Marine Sediment-Water Interface», *Environ. Sci. Technol.,* **2001**, *35*, 192.]

En los sedimentos del fondo de los océanos, lagos y ríos existen microbios que obtienen su energía oxidando la materia orgánica, siempre que exista algún oxidante a su disposición. En la interfase sedimento-agua hay O_2 libre, pero su concentración disminuye a pocos milímetros por debajo de la interfase. Los nitratos y el Fe(III) pueden actuar como oxidantes en los primeros centímetros del sedimento. Pero cuando se agotan, aparecen otros oxidantes potenciales como los sulfatos, que son predominantes a una profundidad de ~1 m. El producto de reducción del sulfato, HS^-, pasa a la disolución que hay dentro de los poros del sedimento en concentraciones milimolares.

Dos grandes electrodos planos y paralelos, colocados a pocos centímetros por encima y por debajo de la interfase sedimento-agua, actúan como una *célula galvánica* —una batería— y generan electricidad. El electrodo que está en el agua se halla en un entorno oxidante y el electrodo que se encuentra en el sedimento, en un entorno reductor. La diferencia de potencial es de 0,7 V si no pasa corriente, y disminuye a tan solo 0,1 V cuando se obtiene una densidad de corriente de 7 mA/m^2 de área de electrodo. Aunque en un primer experimento se obtuvo una potencia de tan solo 1 mW/m^2, la potencia teórica de un sistema optimizado podría ser unos 30 mW/m^2. Unos electrodos suficientemente grandes podrían suministrar suficiente potencia para que funcionen instrumentos de control oceanográfico.

Una rama importante de la Química analítica utiliza medidas eléctricas con fines analíticos, como la medida de neurotransmisores de una sola célula que se muestra en la introducción del capítulo 0. Los conceptos que se desarrollan en este capítulo son el funda-

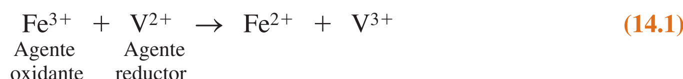
mento de las medidas potenciométricas, del análisis electrogravimétrico y culombimétrico, de la polarografía, y de los métodos amperométricos que se tratan en los siguientes capítulos.[1]

14.1 Conceptos básicos

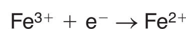
Oxidación: pérdida de electrones.
Reducción: capta electrones.

Oxidante: capta electrones.
Reductor: cede protones.

Una **reacción redox** es una reacción de transferencia de electrones de una especie a otra. Se dice que una especie se **oxida** cuando *pierde electrones*. Y se **reduce** cuando *gana electrones*. Un **agente oxidante**, también llamado **oxidante**, toma electrones de otra sustancia, y se reduce. Un **agente reductor**, también llamado **reductor**, cede electrones a otra sustancia, y se oxida en ese proceso. En la reacción



$$\underset{\text{Agente oxidante}}{Fe^{3+}} + \underset{\text{Agente reductor}}{V^{2+}} \rightarrow Fe^{2+} + V^{3+} \qquad \textbf{(14.1)}$$



$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$



$V^{2+} \rightarrow V^{3+} + e^-$

El Fe^{3+} es el agente oxidante, porque toma un electrón del V^{2+}. El V^{2+} es el agente reductor, porque cede un electrón al Fe^{3+}. El Fe^{3+} se reduce y el V^{2+} se oxida a medida que transcurre la reacción de izquierda a derecha. El apéndice D da un resumen de los números de oxidación y del método de ajuste de ecuaciones redox.

Química y electricidad

Cuando los electrones procedentes de una reacción redox circulan por un circuito eléctrico, podemos obtener información sobre la reacción si medimos la corriente y el voltaje en el circuito. Como veremos, la corriente eléctrica en una célula electroquímica es proporcional a la velocidad de la reacción. El voltaje es proporcional a la variación de la energía libre de la reacción electroquímica. Mediante cierta técnicas, como la polarografía, se puede medir el voltaje, y de ese modo identificar las sustancias que reaccionan.

Carga eléctrica

Constante de Faraday (F):
96 485,341 5 C/mol

La carga eléctrica (q) se mide en **culombios** (C). La carga de un electrón es $1{,}602 \times 10^{-19}$ C, de manera que 1 mol de electrones tiene una carga de $9{,}649 \times 10^4$ C, cantidad que se llama **constante de Faraday** (F).

Relación entre carga y moles:

$$\underset{\text{Culombios}}{q} = \underset{\text{Moles}}{n} \cdot \underset{\frac{\text{Culombios}}{\text{Mol}}}{F} \qquad \textbf{(14.2)}$$

Ejemplo **Relación entre culombios y cantidad de reacción**

Si se reducen 5,585 g de Fe^{3+} según la reacción 14.1, ¿cuántos culombios de carga se deben transferir del V^{2+} al Fe^{3+}?

SOLUCIÓN Ante todo, 5,585 g de Fe^{3+} son 0,100 0 mol de Fe^{3+}. Como cada ion Fe^{3+} precisa un electrón, según la reacción 14.1, se habrán de transferir 0,100 0 mol de electrones. Usando la constante de Faraday, hallamos que los 0,100 0 mol de electrones corresponden a

$$(0{,}100\,0 \text{ mol e}^-)\left(9{,}649 \times 10^4 \frac{\text{C}}{\text{mol e}^-}\right) = 9{,}649 \times 10^3 \text{ C}$$

Corriente eléctrica

1 A = 1 C/s

La cantidad de carga eléctrica que circula por segundo a través de un circuito se llama **corriente**. La unidad de corriente es el **amperio**, abreviadamente A. Una corriente de un amperio representa una carga de un culombio que pasa por un punto cada segundo.

Ejemplo Relación entre corriente y velocidad de reacción

Supongamos que se fuerza a que pasen electrones por un alambre de platino sumergido en una disolución que contiene Sn^{4+} (figura 14.1), y que éste se reduce a Sn^{2+} a una velocidad constante de 4,24 mmol/h. ¿Cuánta corriente pasa por la disolución?

SOLUCIÓN Se necesitan *dos* electrones para reducir *un ion* Sn^{4+}:



$$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$$

Si el Sn^{4+} reacciona a una velocidad de 4,24 mmol/h, los electrones circulan a una velocidad 2(4,24) = 8,48 mmol/h, que corresponde a

$$\frac{8{,}48 \text{ mmol/h}}{3\,600 \text{ s/h}} = 2{,}356 \times 10^{-3} \text{ mmol/s} = 2{,}356 \times 10^{-6} \text{ mol/s}$$

Para hallar la corriente, hay que convertir los moles de electrones por segundo en culombios por segundo

$$\text{Corriente} = \frac{\text{carga}}{\text{tiempo}} = \frac{\text{culombios}}{\text{segundo}} = \frac{\text{moles}}{\text{segundo}} \cdot \frac{\text{culombios}}{\text{mol}}$$
$$= \left(2{,}356 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{s}}\right)\left(9{,}649 \times 10^{4} \frac{\text{C}}{\text{mol}}\right)$$
$$= 0{,}227 \text{ C/s} = 0{,}227 \text{ A}$$

En la figura 14.1 se muestra un **electrodo** de Pt que conduce electrones bien hacia una especie química, o bien desde ella, en una reacción redox. El Pt se usa habitualmente como un electrodo *inerte*; no participa en la reacción redox más que como conductor de electrones.

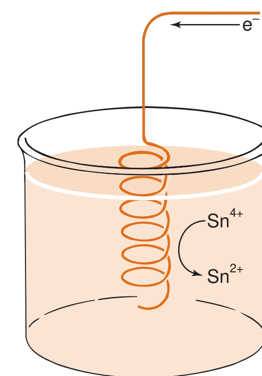


Figura 14.1 Electrones circulando por una espiral de hilo de Pt, en la que se reducen los iones Sn^{4+} a Sn^{2+}. Este proceso no podría tener lugar por si sólo, porque el circuito no está cerrado. Si se reduce Sn^{4+} en este electrodo de Pt, debe oxidarse alguna otra especie en otro lugar.

Voltaje, trabajo y energía libre

La diferencia de **potencial eléctrico** (E) entre dos puntos es una medida del trabajo que es necesario hacer (o que se puede realizar) cuando una carga eléctrica se mueve de un punto al otro. La *diferencia de potencial* se mide en **voltios**. El trabajo tiene dimensiones de energía, cuyas unidades son el julio (J).

Se ha de consumir energía para acercar entre sí cargas del mismo signo. Se libera energía cuando se acercan cargas de distinto signo.

Cuando una carga, q, se mueve a través de una diferencia de potencial, E, el trabajo realizado es

Relación entre trabajo y voltaje:
$$\underset{\text{Julios}}{\text{Trabajo}} = \underset{\text{Voltios}}{E} \cdot \underset{\text{Culombios}}{q} \qquad \textbf{(14.3)}$$

Un **julio** es la energía ganada o perdida cuando un *culombio* de carga se traslada entre dos puntos cuyos potenciales difieren en un voltio. La ecuación 14.3 nos indica que las dimensiones del voltio son de julios por culombio.

1 voltio = 1 J/C

Ejemplo Trabajo eléctrico

¿Qué trabajo se necesita para transportar 2,4 mmol de electrones a través de una diferencia de potencial de 0,70 voltios en la batería del suelo oceánico que se muestra al comienzo de este capítulo?

SOLUCIÓN Para usar la ecuación 14.3 necesitamos convertir los moles de electrones en culombios de carga. La relación es, sencillamente,

$$q = nF = (2{,}4 \times 10^{-3} \text{ mol})\,(9{,}649 \times 10^{4} \text{ C/mol}) = 2{,}3 \times 10^{2} \text{ C}$$

El trabajo que se podría realizar es

$$\text{Trabajo} = E \cdot q = (0{,}70 \text{ V})\,(2{,}3 \times 10^{2} \text{ C}) = 1{,}6 \times 10^{2} \text{ J}$$

Cuanto mayor es la diferencia de potencial entre dos puntos, más intensa será la «tendencia» de las partículas cargadas a pasar de un punto a otro. Una batería de 12 V «impulsa» a los electrones a través del circuito con una fuerza ocho veces mayor que una pila seca de 1,5 V.

Se podría repasar el capítulo 6 para ver una breve explicación de (ΔG).

La variación de energía libre, ΔG, de una reacción química, que transcurre de forma reversible a una temperatura y presión constantes, es igual al trabajo eléctrico máximo que se puede realizar con esa reacción química sobre su entorno.

$$\text{trabajo hecho sobre su entorno} = -\Delta G \qquad (14.4)$$

El signo negativo de la ecuación 14.4 indica que la energía libre de un sistema disminuye cuando se realiza trabajo sobre su entorno.

Combinando la ecuaciones 14.2, 14.3 y 14.4, resulta una relación de capital importancia en química:

$$\Delta G = -\text{trabajo} = -E \cdot q$$

$q = nF$

Relación entre variación de energía libre y diferencia de potencial eléctrico:

$$\Delta G = -nFE \qquad (14.5)$$

La ecuación 14.5 relaciona la variación de energía libre de una reacción con la diferencia de potencial (es decir, el voltaje) que puede generarse por la reacción.

Ley de Ohm

La **ley de Ohm** afirma que la corriente, I, que pasa por un circuito es directamente proporcional al voltaje, e inversamente proporcional a la **resistencia**, R, del circuito.

Al aumentar el voltaje, circula más corriente. Al aumentar la resistencia, en cambio, disminuye la corriente.

Ley de Ohm

$$I = \frac{E}{R} \qquad (14.6)$$

La resistencia se mide en **ohmios**, cuyo símbolo es la letra griega Ω. Por un circuito con una diferencia de potencial de un voltio y una resistencia de un ohmio, circula una corriente de un amperio. A partir de la ecuación 14.6, la unidad A es equivalente a V/Ω.

Potencia

La **potencia**, P, es el trabajo realizado por unidad de tiempo. La unidad SI de potencia es J/s, más conocida como **vatio** (W).

$$P = \frac{\text{trabajo}}{\text{s}} = \frac{E \cdot q}{\text{s}} = E \cdot \frac{q}{\text{s}} \qquad (14.7)$$

Dado que q/s es la corriente, I, se puede escribir

$$P = E \cdot I \qquad (14.8)$$

potencia (vatios) = trabajo por segundo.
$P = E \cdot I = (IR) \cdot I = I^2R$

Una célula capaz de suministrar un amperio a una diferencia de potencial de un voltio tiene una potencia de salida de un vatio.

Ejemplo Aplicación de la ley de Ohm

En la figura 14.2 se muestra un diagrama esquemático de un circuito muy simple. La batería genera una diferencia de potencial de 3,0 V, y el resistor tiene una resistencia de 100 Ω. Supongamos que la resistencia del hilo que une la batería y el resistor es despreciable. ¿Cuánta corriente circula, y cuánta potencia suministra la batería al circuito?

SOLUCIÓN La corriente que circula por el circuito es

$$I = \frac{E}{R} = \frac{3{,}0\ \text{V}}{100\ \Omega} = 0{,}030\ \text{A} = 30\ \text{mA}$$

La potencia producida por la batería debe ser

$$P = E \cdot Y = (3{,}0\ \text{V})(0{,}030\ \text{A}) = 90\ \text{mW}$$

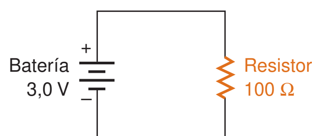


Figura 14.2 Circuito eléctrico sencillo formado por una batería y una resistencia.

¿Qué sucede con la energía necesaria para impulsar a los electrones a través del circuito? Teóricamente, el único sitio donde se pierde energía es en el resistor. *La energía que*

aparece en forma de calor en el resistor. La potencia (90 mW) es igual a la velocidad con que se produce calor en el resistor.

A continuación se resumen los símbolos, unidades y relaciones que aparecen en las últimas páginas:

Relación entre carga y moles:

$$q = n \cdot F$$

Carga (Culombios, C) · Moles · C/mol

F es la constante de Faraday (9,648 5 × 10⁴ C/mol)

Relación entre trabajo y voltaje:

$$\text{Trabajo} = E \cdot q$$

Julios, J · Voltios, V · Culombios

E es la *diferencia de potencial eléctrico* medida en voltios (V). *E* es el trabajo (J) que se necesita para hacer pasar un culombio de carga positiva de un punto a otro.

Relación entre variación de energía libre y diferencia de potencial eléctrico:

$$\Delta G = -nFE$$

Julios

n son los moles de carga transportados por una diferencia de potencial *E*.

Ley de Ohm:

$$I = E / R$$

Corriente A · Voltios V · Resistencia ohmios, Ω

I es la corriente eléctrica medida en amperios (A). También son los culombios por segundo que pasan por un punto del circuito. *R* es la resistencia en ohmios (Ω). Unidades: A = V/Ω.

Potencia eléctrica:

$$P = \frac{\text{Trabajo}}{\text{s}} = E \cdot I$$

Potencia (vatios, W) · J/s · Voltios · Amperios

La potencia es el trabajo por unidad de tiempo (J/s) cuando pasa electricidad por un circuito.

14.2 Celúlas galvánicas

Una **célula galvánica** (también llamada una *célula voltaica*) es un dispositivo que utiliza una reacción química *espontánea* para generar electricidad. Para conseguir esto, se tiene que oxidar un reactivo y reducir otro. Los dos no pueden estar en contacto, o de lo contrario los electrones pasarían directamente de un reactivo al otro. Se les pone físicamente separados, y de este modo se fuerza a los electrones a pasar de un reactivo al otro a través de un circuito externo.

Una célula galvánica utiliza una reacción química espontánea para generar electricidad.

Funcionamiento de una célula

La figura 14.3 muestra una célula galvánica que tiene dos electrodos sumergidos en una disolución de $CdCl_2$. Un electrodo es una lámina de cadmio metálico; y el otro, un trozo

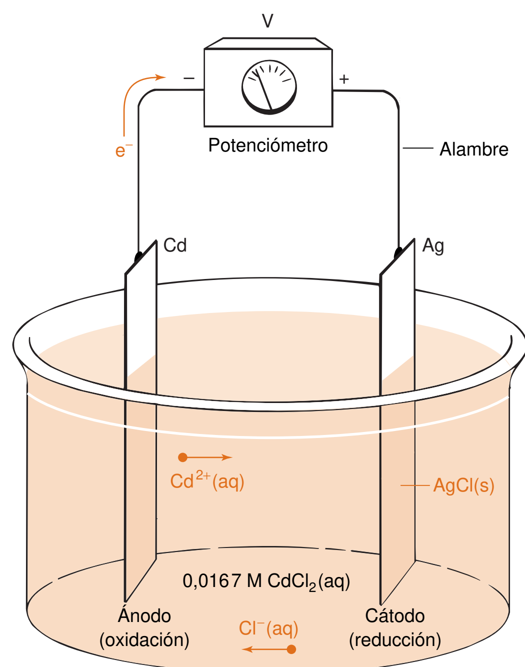
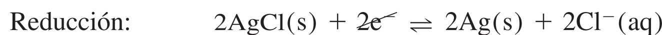
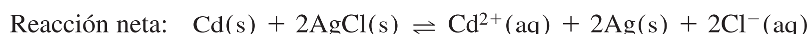


Figura 14.3 Una célula galvánica sencilla. El **potenciómetro** es un aparato que sirve para medir el voltaje. Sus dos terminales (conectores) se designan con los signos «+» y «−», y se llaman terminales positivo y negativo, respectivamente. Cuando los electrones van al terminal negativo, como se ve en la figura, el voltaje es positivo.

de plata metálica recubierta de AgCl. Las reacciones que tienen lugar en los electrodos son


Reducción: $2AgCl(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) + 2Cl^-(aq)$


Oxidación: $Cd(s) \rightleftharpoons Cd^{2+}(aq) + 2e^-$


Reacción neta: $Cd(s) + 2AgCl(s) \rightleftharpoons Cd^{2+}(aq) + 2Ag(s) + 2Cl^-(aq)$

Una reacción neta consta de una reacción de reducción y otra de oxidación. Estas dos reacciones se llaman **semirreacciones**. Las ecuaciones de las dos semirreacciones tienen el mismo número de electrones, y así cuando se combinan, su suma (que representa la reacción neta) no tiene electrones libres.

Hay que recordar que una reacción espontánea tiene una ΔG *negativa*.

La oxidación del Cd metálico —para producir $Cd^{2+}(aq)$— suministra electrones, que fluyen por el circuito hasta el electrodo de plata, donde Ag^+ (del AgCl) se reduce a Ag(s). Los cloruros procedentes del AgCl pasan a la disolución. El cambio de energía libre de la reacción es -150 kJ por mol de cadmio. La energía liberada por esta reacción espontánea es la que proporciona la fuerza impulsora para que los electrones circulen por el circuito.

Ejemplo Diferencia de potencial generada por una reacción química

Calcular el voltaje que mediría el potenciómetro de la figura 14.3.

SOLUCIÓN Puesto que $\Delta G = -150$ kJ/mol de Cd, se puede usar la ecuación 14.5 (donde n es el número de moles de electrones puestos en juego en la ecuación neta), para escribir

Hay que recordar que 1 J/C = 1 voltio

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{-150 \times 10^3\ \text{J}}{(2\ \text{mol})\left(9{,}649 \times 10^4\ \frac{\text{C}}{\text{mol}}\right)}$$
$$= +0{,}777\ \text{J/C} = +0{,}777\ \text{V}$$

Una reacción química espontánea (ΔG negativa) produce una *diferencia de potencial positiva.*

Ánodo: donde tiene lugar la oxidación
Cátodo: donde tiene lugar la reducción

Los químicos llaman **ánodo** al electrodo donde tiene lugar la *oxidación*, y **cátodo** donde tiene lugar la *reducción*. En la figura 14.3, el Cd es el ánodo, porque se oxida ($Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2e^-$), y la Ag es el cátodo, porque en su superficie tiene lugar una reducción ($2AgCl + 2e^- \rightarrow 2Ag + 2Cl^-$).

Puente salino

Las reacciones que se intenta tengan lugar en la célula de la figura 14.4 son


Cátodo: $2Ag^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s)$


Ánodo $Cd(s) \rightleftharpoons Cd^{2+}(aq) + 2e^-$


Reacción neta: $Cd(s) + 2Ag^+(aq) \rightleftharpoons Cd^{2+}(aq) + 2Ag(s)$ **(14.9)**

La célula de la figura 14.4 está *cortocircuitada*.

La reacción neta es espontánea, pero apenas pasará corriente por el circuito, porque no se fuerza a los iones Ag^+ a que se reduzcan en el electrodo. Los iones Ag^+ acuosos pueden reaccionar directamente en la superficie de Cd(s), experimentando la misma reacción neta, pero sin corriente de electrones por el circuito exterior.

La finalidad de un puente salino es mantener la electroneutralidad (que no se creen cargas) dentro de la célula. Ver la demostración 14.1.

Ahora bien, podemos separar los reactivos en dos *semicélulas* y conectarlas entre sí mediante un **puente salino**, como se muestra en la figura 14.5. Un puente salino consta de un tubo en forma de U lleno de un gel que contiene KCl (u otro electrolito que no influya en la reacción de la célula). Los dos extremos del tubo se tapan con sendos discos porosos,

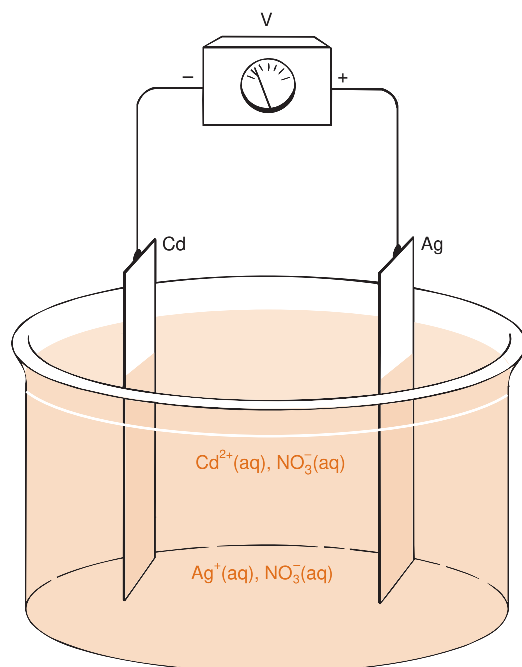


Figura 14.4 Una célula que no funcionará como tal. La disolución contiene $Cd(NO_3)_2$ y $AgNO_3$.

que aseguran la libre difusión de los iones, y que minimizan la mezcla de las disoluciones interior y exterior del puente. Cuando la célula galvánica funciona, los iones K^+ del puente migran al compartimiento catódico, y los iones NO_3^- del cátodo pasan al puente. La migración iónica compensa exactamente la acumulación de carga, que de otra forma ocurriría a medida que llegan electrones al electrodo de plata. En la otra semicélula, los iones Cd^{2+} migran al puente mientras que los iones NO_3^- migran al compartimiento anódico, compensando la acumulación de carga positiva, que de lo contrario se produciría.

En reacciones en las que no interviene Ag^+ u otras especies que reaccionarían con Cl^-, el electrolito del puente salino suele ser KCl. Un puente salino típico se prepara calentando 3 g de agar y 100 g de KCl en 100 mL de agua, hasta que se obtiene una disolución transparente. Se vierte la disolución en el tubo en U, y se deja que gelifique. El puente se guarda en contacto con una disolución acuosa saturada de KCl.

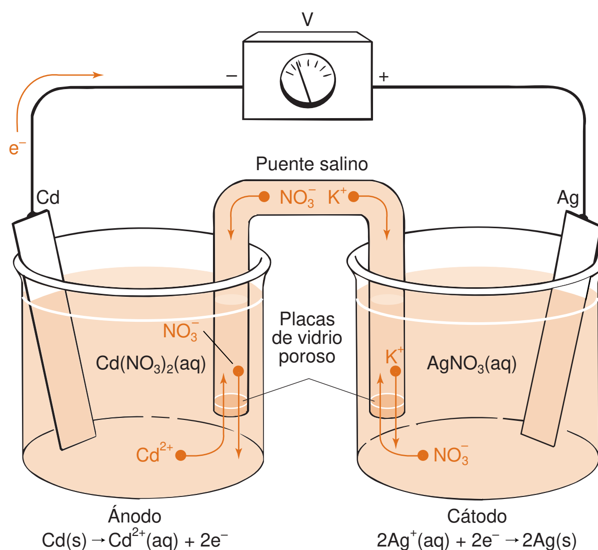
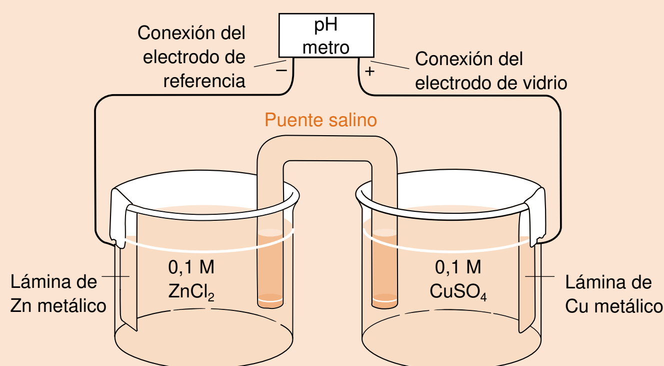


Figura 14.5 Una célula que funciona gracias al puente salino.

Demostración 14.1 El puente salino humano

Un puente salino es un medio iónico con una barrera *semipermeable* en cada uno de sus extremos. A través de esas barreras pueden pasar pequeñas moléculas y iones, pero no moléculas grandes. Se puede construir un puente salino «adecuado» llenando un tubo en U con agar y KCl (como se describe en el texto bajo el título «Puente salino»), y construyendo la célula que se muestra abajo.



Construcción de una célula galvánica

El pHmetro es un potenciómetro a cuyo terminal negativo se conecta el electrodo de referencia.

Se debe saber escribir las dos semirreacciones de esta célula y usar la ecuación de Nernst (14.15) para calcular el voltaje teórico. Primero se mide el voltaje con un puente salino convencional. Después, se sustituye el puente salino con uno hecho con papel de filtro empapado recientemente en disolución de NaCl, y se mide de nuevo el voltaje. Finalmente, se sustituye el puente salino de papel de filtro por dos dedos de la misma mano, y se mide el voltaje de nuevo. El cuerpo humano en realidad es un saco de sal alojada dentro de una membrana semipermeable. Las pequeñas diferencias de voltaje observadas cuando se sustituye el puente por el papel se pueden atribuir a potenciales de unión, que se comentan en el apartado 15.3. Para demostrar que es difícil distinguir un profesor de Química de un perrito caliente, usar una salchicha como puente salino[2] y medir el voltaje de nuevo.

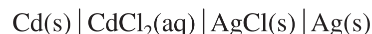


Cuestión a resolver Ciento ochenta estudiantes del Instituto Politécnico y de la Universidad del Estado de Virginia formaron un puente salino uniendo sus manos.[3] Después de mojarse todos las manos, la resistencia disminuyó de 10^6 Ω por estudiante a 10^4 Ω por estudiante. ¿Cómo se podría superar ese récord?

Notación de rayas de una célula

El símbolo del puente salino ‖ representa las dos interfases a ambos lados del puente.

Es costumbre describir las células electroquímicas mediante una notación esquemática, que utiliza estos dos símbolos:



La célula de la figura 14.3 se puede representar como sigue:

$$\text{Cd(s)} \,|\, \text{CdCl}_2\text{(aq)} \,|\, \text{AgCl(s)} \,|\, \text{Ag(s)}$$

Cada límite de separación entre fases se indica mediante una raya vertical. Los electrodos se indican en los dos extremos del diagrama. La célula de la figura 14.5 es

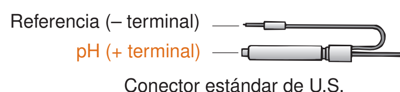


$$\text{Cd(s)} \,|\, \text{Cd(NO}_3)_2\text{(aq)} \,\|\, \text{AgNO}_3\text{(aq)} \,|\, \text{Ag(s)}$$

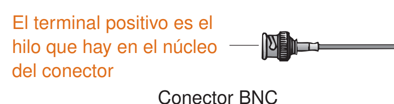
14.3 Potenciales estándar

El voltaje medido en el experimento de la figura 14.5 es la diferencia de potencial eléctrico entre el electrodo de Ag de la derecha y el electrodo de Cd de la izquierda. El voltaje indica el trabajo que pueden realizar los electrones al circular de un extremo a otro (ecuación 14.3). El potenciómetro (voltímetro) mide un voltaje positivo cuando los electrones entran al potenciómetro por el terminal negativo, como se ve en la figura 14.5. Si circulan en sentido contrario, el voltaje sería negativo.

A veces al terminal negativo de un voltímetro se le llama «común», y es de color negro, mientras que el terminal positivo es de color rojo. Cuando se usa un pHmetro como potenciómetro, el terminal positivo es el borne más ancho donde se conecta el electrodo de vidrio. El terminal negativo es el borne estrecho donde se conecta el electrodo de referencia. En conexiones del tipo BNC, el cable interior es la entrada positiva y el exterior es la entrada negativa.



Conector estándar de U.S.



Conector BNC

Para predecir el voltaje que se observará cuando se conectan entre sí dos semicélulas diferentes, hay que medir el **potencial estándar de reducción** ($E°$) de cada semicélula, mediante el dispositivo que se muestra de forma idealizada en la figura 14.6. La semirreacción de interés en este diagrama es

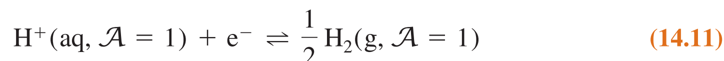


$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad \textbf{(14.10)}$$

que tiene lugar en la semicélula de la derecha, conectada al terminal *positivo* del potenciómetro. El término *estándar* significa que las actividades de todas las especies son la unidad. En la reacción 14.10, eso significa que $\mathcal{A}_{Ag^+} = 1$, y que por definición la actividad de Ag(s) es también uno.

La semicélula de la izquierda conectada al terminal *negativo* del potenciómetro se llama **electrodo estándar de hidrógeno** (S.H.E.). Consta de una superficie catalítica de platino en contacto con una disolución ácida de actividad de H^+ igual a 1, en torno a la cual burbujea $H_2(g)$ saturando la disolución en $H_2(aq)$. La actividad de $H_2(g)$ es 1 cuando la presión del H_2 es prácticamente 1 bar. La reacción que se encuentra en equilibrio en la superficie del electrodo de Pt es

Cuestión ¿A qué pH está el electrodo estándar de hidrógeno?



$$H^+(aq, \mathcal{A} = 1) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2(g, \mathcal{A} = 1) \qquad \textbf{(14.11)}$$

Todas las semirreacciones se escriben como reducciones. Por convenio, $E° = 0$ para el S.H.E.

Se asigna *arbitrariamente* el potencial cero al electrodo estándar de hidrógeno a 25 °C. El potencial medido por el medidor de la figura 14.6 se puede *asignar*, por tanto, a la reacción 14.10, que tiene lugar en la semicélula de la derecha. El valor medido + 0,799 V es el potencial estándar de reducción de la reacción 14.10. El signo positivo indica que los electrones circulan de izquierda a derecha a través del medidor.

La notación de un diagrama de rayas de la célula de la figura 14.6 es



$$Pt(s) \mid H_2(g, \mathcal{A} = 1) \mid H^+(aq, \mathcal{A} = 1) \parallel Ag^+(aq, \mathcal{A} = 1) \mid Ag(s)$$

Por convenio, el electrodo de la izquierda (Pt) se conecta al terminal negativo (referencia) del potenciómetro, y el electrodo de la derecha al terminal positivo. Como el electrodo estándar de hidrógeno se utiliza frecuentemente, se suele usar la abreviatura S.H.E. (de su expresión inglesa) para designarlo:

Siempre se unirá el electrodo del lado izquierdo al terminal negativo del potenciómetro, y el electrodo del lado derecho al terminal positivo. El voltaje leído en el potenciómetro es la diferencia:

Voltaje = potencial del electrodo de la derecha − potencial del electrodo de la izquierda



$$\text{S.H.E.} \parallel Ag^+(aq, \mathcal{A} = 1) \mid Ag(s)$$

No hay que olvidar que un potencial estándar de reducción, en realidad, es una *diferencia* entre el potencial estándar de la reacción de interés y el potencial de la semirreacción del S.H.E., al que arbitrariamente se le asigna el valor cero.

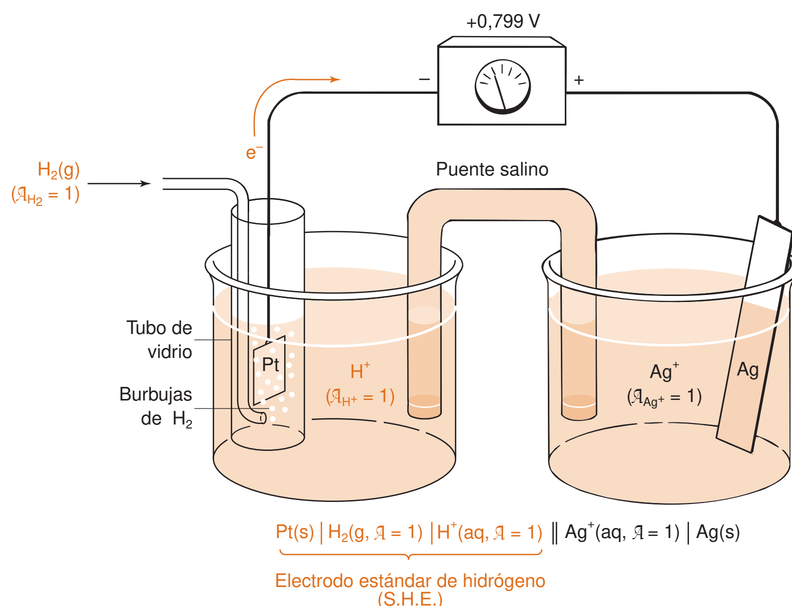


Figura 14.6 Célula usada para medir el potencial estándar de la reacción $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$. Esta célula es hipotética, porque normalmente no es posible ajustar las actividades a un valor uno.

Tabla 14.1 Potenciales redox ordenados

Agente oxidante ⇌ Agente reductor	$E°$ (V)
$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	2,890
$O_3(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O$	2,075
⋮	
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,507
⋮	
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	0,799
⋮	
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	0,339
⋮	
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0,000
⋮	
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	−0,402
⋮	
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K(s)$	−2,936
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li(s)$	−3,040

Aumenta el poder oxidante (↑) — Aumenta el poder reductor (↓)

Cuestión El potencial de la reacción $K^+ + e^- \rightleftharpoons K(s)$ es −2,936 V. Este valor significa que el K^+ es un agente muy poco oxidante. (En realidad, no acepta electrones.) ¿Significa eso que el K^+ es un buen agente reductor?

Respuesta: No. Para que fuera un buen reductor, el K^+ tendría que dar fácilmente electrones (formando K^{2+}), cosa que no hace. (Pero el gran potencial de reducción negativo implica que el K(s) es un buen agente reductor.)

Si quisiéramos medir el potencial estándar de la semirreacción



$$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s) \qquad (14.12)$$

construiríamos la célula



$$\text{S.H.E.} \parallel Cd^{2+}(aq, \mathcal{A} = 1) \mid Cd(s)$$

Cuestión a resolver Dibujar la célula

S.H. E. || Cd^{2+} (aq, $\mathcal{A}$ = 1) |Cd(s),

y señalar el sentido de circulación de los electrones.

con la semicélula del cadmio conectada al terminal positivo del potenciómetro. En este caso, observaríamos un voltaje de célula *negativo* de −0,402 V. El signo negativo significa que los electrones circulan del Cd al Pt, o sea en dirección opuesta a la de la célula de la figura 14.6.

El apéndice H recoge potenciales estándar de reducción de muchas semirreacciones, ordenadas alfabéticamente por elementos. Si se ordena la tabla en orden decreciente, de arriba abajo, de potenciales estándar $E°$ (como en la tabla 14.1), encontramos los agentes oxidantes más fuertes en la parte izquierda superior, y los agentes reductores más fuertes en la parte derecha inferior. Si conectamos las dos semicélulas representadas por las reacciones 14.10 y 14.12, Ag^+ se reduciria a Ag(s) al mismo tiempo que el Cd(s) se oxidaría a Cd^{2+}.

14.4 Ecuación de Nernst

Una reacción es espontánea si ΔG es negativo y E positivo. $\Delta G°$ y $E°$ significan la variación de energía libre y el potencial cuando las actividades de los reactivos y productos valen uno. $\Delta G° = -nFE°$.

El principio de Le Châtelier nos dice que, al aumentar la concentración de los reactivos, la ecuación se desplaza a la derecha, y al aumentar la concentración de los productos, se desplaza a la izquierda. La fuerza impulsora de una reacción viene expresada por la **ecuación de Nernst**, cuyos dos términos representan la fuerza impulsora en condiciones estándar ($E°$, que se aplica cuando todas las actividades valen uno) y un término que expresa la dependencia de las concentraciones de los reactivos. La ecuación de Nernst da el potencial de una célula cuando la actividad de los reactivos no es la unidad.

Ecuación de Nernst de una semirreacción

Para la semirreacción



$$aA + ne^- \rightleftharpoons bB$$

la ecuación de Nernst da el potencial de la semicélula, E,

Ecuación de Nernst:
$$E = E° - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\mathcal{A}_B^b}{\mathcal{A}_A^a} \qquad (14.13)$$

Cuestión a resolver Demostrar que el principio de Le Châtelier exige que haya un signo negativo delante del término del cociente de reacción en la ecuación de Nernst. *Pista*: Cuanto más favorable es una reacción, más positivo es E.

donde $E°$ = potencial estándar de reducción (es decir, $\mathcal{A}_A = \mathcal{A}_B = 1$)
R = constante de los gases [8,314 472 J/(K·mol) = 8,314 472 (V·C)/(K·mol)]
T = temperatura (K)
n = número de electrones en la semirreacción
F = constante de Faraday (9,648 534 15 × 10^4 C/mol)
$\mathcal{A}_i$ = actividad de la especie i

El logaritmo de la ecuación de Nernst es **cociente de reacción**, Q.

$$Q = \frac{\mathcal{A}_B^b}{\mathcal{A}_A^a} \quad (14.14)$$

Puesto que estamos tratando de una semirreacción, este Q se aplica a la semirreacción, no a toda la reacción de la célula.

Q tiene la misma forma que la constante de equilibrio, pero las concentraciones no son necesariamente las concentraciones de equilibrio. Ni los sólidos puros, ni los líquidos puros, ni los disolventes figuran en Q, porque sus actividades valen 1 (o son próximas a 1). Las actividades de los solutos se expresan en molaridades, mientras que la de los gases se expresan en bares. Cuando todas las actividades son la unidad, $Q = 1$ y $\ln Q = 0$. Por consiguiente, cuando todas las actividades son la unidad, $E = E°$.

Convirtiendo los logaritmos neperianos en logaritmos decimales en la ecuación 14.13, y haciendo T = 298,15 K (25,00 °C), resulta una expresión más útil de la ecuación de Nernst:

En el apéndice A se explica cómo pasar de ln (neperiano) a log (decimal).

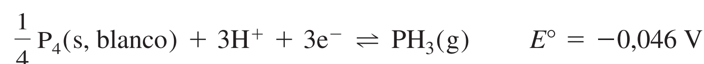
Ecuación de Nernst a 25 °C:

$$E = E° - \frac{0{,}059\ 16\ \text{V}}{n} \log \frac{\mathcal{A}_B^b}{\mathcal{A}_A^a} \quad (14.15)$$

El potencial varía, pues, en 59,16/n mV por cada diez veces de cambio en el valor de Q.

Ejemplo Ecuación de Nernst de una semirreacción

Escribamos la ecuación de Nernst para la reducción del fósforo blanco a gas fosfina



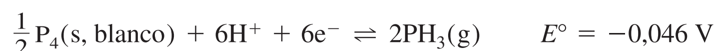
$$\frac{1}{4}P_4(\text{s, blanco}) + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons PH_3(g) \qquad E° = -0{,}046\ \text{V}$$

SOLUCIÓN Eliminamos los sólidos en el cociente de reacción, y expresamos la concentración del gas en unidades de presión. Por tanto, la ecuación de Nernst es

$$E = -0{,}046 - \frac{0{,}059\ 16}{3} \log \frac{P_{PH_3}}{[H^+]^3}$$

Ejemplo Al multiplicar una semirreacción por un factor no cambia $E°$

Si se multiplica una semirreacción por un factor cualquiera, $E°$ no cambia (recuadro 14.1). Sin embargo, sí cambian el factor n delante del término logarítmico, y la forma del cociente de reacción, Q. Escribamos la ecuación de Nernst para la reacción del ejemplo anterior multiplicada por dos.



$$\frac{1}{2}P_4(\text{s, blanco}) + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2PH_3(g) \qquad E° = -0{,}046\ \text{V}$$

SOLUCIÓN

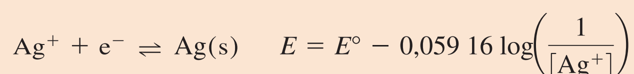
$$E = -0{,}046 - \frac{0{,}059\ 16}{6} \log \frac{P_{PH_3}^2}{[H^+]^6}$$

Aun cuando esta ecuación de Nernst no aparece igual que la vista en el ejemplo anterior, el recuadro 14.1 muestra que el valor del potencial E es el mismo. El término al cuadrado en el cociente de reacción se cancela con el doble del valor de n en el factor que precede al término logarítmico.

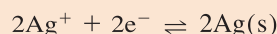
Recuadro 14.1 El $E°$ y el voltaje de una célula no depende de la forma como se escriba la reacción de la célula

Si se multiplica una semirreacción por un número cualquiera no varia el potencial de reducción estándar. El porqué de esto se puede ver en la ecuación 14.3. La diferencia de potencial entre dos puntos es el trabajo realizado *por la carga de un culombio* cuando se desplaza bajo esa diferencia de potencial (E = trabajo/q). El trabajo por culombio es el mismo si se desplaza 0, 1, 3 ó 10^4 culombios. El trabajo total es distinto en cada caso, pero el trabajo por culombio es el mismo. Por tanto, no doblamos $E°$ si multiplicamos por dos la semirreacción.

Si se multiplica una semirreacción por un número cualquiera no varía el potencial de la semicélula, E. Para entenderlo, considerar la reacción de una semicélula de plata, escrita con uno o dos electrones:



$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E = E° - 0{,}059\,16 \log\left(\frac{1}{[Ag^+]}\right)$$



$$2Ag^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s)$$

$$E = E° - \frac{0{,}059\,16}{2} \log\left(\frac{1}{[Ag^+]^2}\right)$$

Las dos expresiones son iguales porque $\log a^b = b \log a$:

$$\frac{0{,}059\,16}{2} \log\left(\frac{1}{[Ag^+]^2}\right) =$$

$$\frac{\not{2} \times 0{,}059\,16}{\not{2}} \log\left(\frac{1}{[Ag^+]}\right) = 0{,}059\,16 \log\left(\frac{1}{[Ag^+]}\right)$$

El exponente dentro del término logarítimico se anula siempre por el factor $1/n$ que precede al término logarítmico. El potencial de la célula no puede depender de cómo se escribe la reacción.

Ecuación de Nernst para una reacción completa

En la figura 14.5, el terminal negativo del potenciómetro se conecta al electrodo de Cd, y el terminal positivo al electrodo de Ag. El voltaje, E, es la diferencia de los potenciales de los dos electrodos:

Ecuación de Nernst de una célula completa: $$E = E_+ - E_- \qquad (14.16)$$

donde E_+ es el potencial del electrodo conectado al terminal positivo del potenciómetro, y E_- el potencial del electrodo conectado al terminal negativo del potenciómetro. El potencial de las dos semirreacciones (*escritas como reducción*) está regido por una ecuación de Nernst semejante a la ecuación 14.13, y el voltaje de la reacción completa es la diferencia entre los potenciales de las dos semicélulas.

A continuación se explica un procedimiento para escribir una reacción global de la célula y hallar el voltaje:

Paso 1. Escribir las semirreacciones de *reducción* de las dos semicélulas, y buscar los correspondientes $E°$ en el apéndice H. Multiplicar las semirreacciones lo que sea necesario para que las dos tengan el mismo número de electrones. Cuando se multiplica una reacción por un factor *no se multiplican los $E°$.*

Paso 2. Escribir la ecuación de Nernst de la semicélula de la derecha, que se conecta al terminal positivo del potenciómetro. Su potencial es E_+.

Paso 3. Escribir la ecuación de Nernst de la semicélula de la izquierda, que se conecta al terminal negativo del potenciómetro. Su potencial es E_-.

Paso 4. Hallar el potencial de la célula completa: $E = E_+ - E_-$.

Paso 5. Escribir una reacción completa ajustada de toda la célula, restando la semirreacción de la izquierda de la semirreacción de la derecha. (Esto es equivalente a sumar a la semirreacción de la derecha la de la izquierda invertida.)

$E > 0$: la reacción neta tiende a producirse en el sentido →
$E < 0$: la reacción neta tiende a producirse en el sentido ←

Si el voltaje de la célula completa, E ($= E_+ - E_-$), es positivo, la reacción de la célula completa es espontánea en el sentido en que está escrita la reacción. Si el voltaje de la célula es negativo, la reacción es espontánea en sentido contrario. La demostración 14.2 ilustra una reacción inusual con un valor positivo de E.

Demostración 14.2 Monedas de plata y oro[4]

Esta demostración es divertida e ilustra una fuerza impulsora termodinámica no usual para depositar un metal sólido sobre una superficie metálica. Las monedas son demasiado pequeñas para que se puedan ver en la mayoría de las aulas, por lo que esta demostración se realiza mejor en pequeños grupos de estudiantes.

Añadir una espátula de Zn granulado a una disolución de NaOH al 5% en peso contenida en un vaso de 50 mL, y calentar la mezcla hasta ebullición suave. Una altura de líquido de 5-10 mm es suficiente. Usando unas pinzas, colocar con cuidado una moneda de cobre que tenga la superficie brillante, y observar lo que ocurre. En pocos minutos (sin dejar de calentar y agitando de vez en cuando), la moneda se coloreará de un blanco plateado. Sacar la moneda con las pinzas, lavarla con agua y colocarla en una placa caliente a una temperatura media. En pocos minutos, la moneda plateada se vuelve de color dorado (lámina en color número 8).

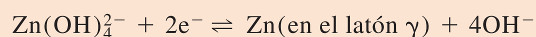
Explicación:

1. El primer paso es la disolución del Zn con desprendimiento de H_2:

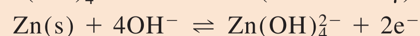


$$Zn(s) + 2OH^- + 2H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-} + H_2(g) \qquad E \approx +0{,}4\ V$$

2. En el segundo paso se ve que el $Zn(OH)_4^{2-}$ deposita Zn (color de plata) sobre la superficie de la moneda. Aquí no existe fuerza termodinámica impulsora de la reacción. De hecho, el depósito no es Zn(s), sino una aleación Zn-Cu, latón γ, que es estable cuando el contenido de Zn es mayor del 45%. Las semirreacciones son:



$$Zn(OH)_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(\text{en el latón } \gamma) + 4OH^-$$



$$Zn(s) + 4OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-} + 2e^-$$

$$\text{Neta:} \quad Zn(s) \rightleftharpoons Zn(\text{en el latón } \gamma) \qquad E \approx +1{,}1\ V$$

3. Cuando se calienta la moneda, el Zn se difunde más en ella y hace que la aleación adquiera un color dorado más familiar de oro, que es latón α que es estable cuando el contenido en Zn es menor del 35%.

Cuestión Se observan los mismos resultados si se sustituye la disolución de NaOH por una de $ZnCl_2$ 1 M. ¿Qué reacción química tiene lugar en el paso 2 si se usa $ZnCl_2$?

Para tirar los productos formados, decantar la disolución de NaOH separándola del Zn y lavar el Zn varias veces con agua. Neutralizar los líquidos reunidos con H_2SO_4 y tirar la disolución al desagüe, guardando el Zn para otras demostraciones.

Ejemplo Ecuación de Nernst de una reacción completa

Hallar el voltaje de la célula de la figura 14.5 si la semicélula de la derecha contiene $AgNO_3$(aq) 0,50 M y la semicélula de la izquierda contiene $Cd(NO_3)_2$(aq) 0,010 M. Escribir la reacción de la célula completa, y decir si la reacción será espontánea tal como se indica o en sentido inverso.

SOLUCIÓN

Paso 1. Electrodo de la derecha: $2Ag^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) \qquad E_+^\circ = 0{,}799\ V$

Electrodo de la izquierda: $Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s) \qquad E_-^\circ = -0{,}402\ V$

Paso 2. Ecuación de Nernst del electrodo de la derecha:

$$E_+ = E_+^\circ - \frac{0{,}059\ 16}{2} \log \frac{1}{[Ag^+]^2} = 0{,}799 - \frac{0{,}059\ 16}{2} \log \frac{1}{[0{,}50]^2} = 0{,}781\ V$$

Los sólidos y líquidos puros, al igual que los disolventes, no figuran en *Q*.

Paso 3. Ecuación de Nernst del electrodo de la izquierda:

$$E_- = E_-^\circ - \frac{0{,}059\ 16}{2} \log \frac{1}{[Cd^{2+}]} = -0{,}402 - \frac{0{,}059\ 16}{2} \log \frac{1}{[0{,}010]} = -0{,}461\ V$$

Paso 4. Voltaje de la célula: $E = E_+ - E_- = 0{,}781 - (-0{,}461) = +1{,}242\ V$

Paso 5. Reacción completa de la célula:

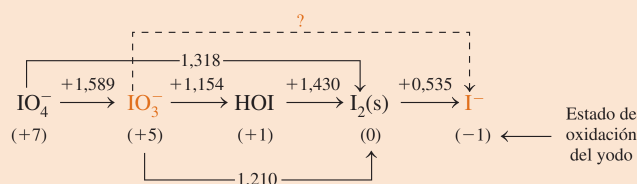
$$\begin{array}{rl} & 2Ag^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) \\ - & Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s) \\ \hline & Cd(s) + 2Ag^+ \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2Ag(s) \end{array}$$

Restar una ecuación es equivalente a sumar la ecuación invertida.

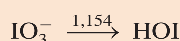
Como el voltaje es positivo, la reacción completa es espontánea en el sentido escrito. El Cd(s) se oxida y Ag^+ se reduce. Los electrones circulan del electrodo de la izquierda al electrodo de la derecha.

Recuadro 14.2 Diagramas de Latimer: cómo hallar el $E°$ de otra semirreacción

Un **diagrama de Latimer** representa los potenciales estándar de reducción ($E°$) entre los distintos estados de oxidación de un elemento.[5] Por ejemplo, se conocen los siguientes potenciales estándar de reducción.



Escribamos la ecuación ajustada que relaciona IO_3^- y HOI:



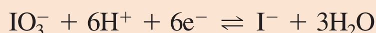
$$IO_3^- \xrightarrow{1,154} HOI$$

que significa



$$IO_3^- + 5H^+ + 4e^- \rightleftharpoons HOI + 2H_2O \qquad E° = +1,154 \text{ V}$$

Podemos calcular los potenciales de los tramos, cuyos potenciales no constan en el diagrama. Supongamos que se desea determinar el $E°$ de la reacción que se indica con trazos discontinuos en el diagrama de Latimer, y que es



$$IO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons I^- + 3H_2O$$

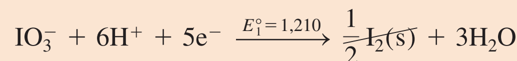
Podemos hallar el potencial $E°$ expresando dicho potencial como suma de las reacciones, cuyos potenciales se conocen.

La variación de energía libre estándar, $\Delta G°$, de una reacción viene dada por

$$\Delta G° = -nFE°$$

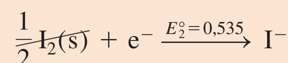
Cuando se suman dos reacciones para originar una tercera reacción, la variación total de $\Delta G°$ es igual a la suma de todos los valores individuales de $\Delta G°$.

Para aplicar la energía libre al problema de antes, escribimos las dos reacciones cuya suma nos da la reacción deseada:



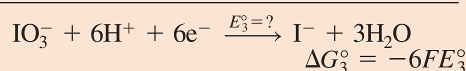
$$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \xrightarrow{E_1° = 1,210} \frac{1}{2}\cancel{I_2(s)} + 3H_2O$$

$$\Delta G_1° = -5F(1,210)$$



$$\frac{1}{2}\cancel{I_2(s)} + e^- \xrightarrow{E_2° = 0,535} I^-$$

$$\Delta G_2° = -1F(0,535)$$



$$IO_3^- + 6H^+ + 6e^- \xrightarrow{E_3° = ?} I^- + 3H_2O$$

$$\Delta G_3° = -6FE_3°$$

Pero, puesto que $\Delta G_1° + \Delta G_2° = \Delta G_3°$, se puede despejar $E_3°$:

$$\Delta G_3° = \Delta G_1° + \Delta G_2°$$

$$-6FE_3° = -5F(1,210) - 1F(0,535)$$

$$E_3° = \frac{5(1,210) + 1(0,535)}{6} = 1,098 \text{ V}$$

¿Qué hubiera pasado si se hubiera escrito la ecuación de Nernst de la semicélula de la derecha con un electrón en lugar de dos?



$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$$

¿Sería el voltaje de la célula diferente del calculado? Desde luego, no; porque la reacción química es la misma. El recuadro 14.1 muestra que *ni $E°$ ni E dependen de cómo se escriba la reacción.* El recuadro 14.2 muestra cómo calcular los potenciales estándar de reducción de semirreacciones que resultan sumando otras dos semirreacciones.

Diferentes modos de expresar una misma reacción

La semirreacción de la derecha de la figura 14.3 se puede escribir como

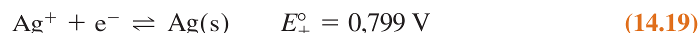


$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^- \qquad E_+° = 0,222 \text{ V} \tag{14.17}$$

$$E_+ = E_+° - 0,059\,16 \log[Cl^-] = 0,222 - 0,059\,16 \log(0,033\,4) = 0,309_3 \text{ V} \tag{14.18}$$

La concentración de Cl^- en la semirreacción de la plata procede del $CdCl_2(aq)$ 0,016 7 M.

Supongamos que alguien hubiera preferido describir esta semirreacción de forma diferente:



$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E_+° = 0,799 \text{ V} \tag{14.19}$$

Esta segunda descripción es tan válida como la precedente. En los dos casos la Ag(I) se reduce a Ag(0).

Si las dos descripciones son igualmente válidas, las dos deben predecir el mismo voltaje. La ecuación de Nernst aplicada a la reacción 14.19 es

$$E_+ = 0{,}799 - 0{,}059\,16 \log \frac{1}{[Ag^+]}$$

Para hallar la concentración de Ag^+, debemos usar el producto de solubilidad de AgCl. Puesto que la célula contiene Cl^- 0,033 4 M y AgCl sólido, podemos decir que

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}\text{ (del AgCl)}}{[Cl^-]} = \frac{1{,}8 \times 10^{-10}}{0{,}033\,4} = 5{,}4 \times 10^{-9}\text{ M}$$

$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$

Aplicando este valor en la ecuación de Nernst, resulta

$$E_+ = 0{,}799 - 0{,}059\,16 \log \frac{1}{5{,}4 \times 10^{-9}} = 0{,}309_9\text{ V}$$

que difiere del valor calculado en la ecuación 14.18, a causa de la incertidumbre en el valor de K_{ps}, y por haber despreciado los coeficientes de actividad. Las ecuaciones 14.17 y 14.19 dan el mismo voltaje, porque describen la misma célula.

El voltaje de una célula no depende de la forma en que se escribe la reacción.

Consejo para identificar las semirreacciones de una célula

Cuando nos encontremos con una célula representada en forma de diagrama de rayas, lo primero que se tiene que hacer es escribir las reacciones de reducción de cada semicélula. Para hacerlo, *hay que buscar en la célula un elemento que se encuentre en dos estados de oxidación.* Para la célula

Cómo hallar las reacciones de las semicélulas.

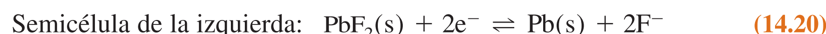


$$Pb(s)\,|\,PbF_2(s)\,|\,F^-(aq)\,\|\,Cu^{2+}(aq)\,|\,Cu(s)$$

vemos que el Pb está en dos estados de oxidación, como Pb(s) y $PbF_2(s)$, y el Cu en dos estados de oxidación, como Cu^{2+} y Cu(s). De modo que la semirreacciones son

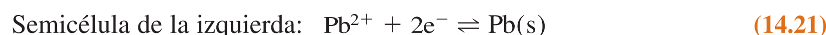


Semicélula de la derecha: $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$



Semicélula de la izquierda: $PbF_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + 2F^-$ **(14.20)**

La semirreacción del Pb se podría haber escrito de esta otra manera:



Semicélula de la izquierda: $Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$ **(14.21)**

porque si hay presente $PbF_2(s)$, debe haber algo de Pb^{2+} en la disolución. Las reacciones 14.20 y 14.21 son descripciones igualmente válidas de esta célula, y las dos deben predecir el mismo voltaje. La elección de una u otra reacción dependerá de cuál de las dos concentraciones, de F^- o de Pb^{2+}, se tienen datos.

Describimos la semicélula de la izquierda en términos de una reacción redox en la que interviene Pb, porque el plomo es el elemento que aparece en dos estados de oxidación. *No* debemos escribir una reacción como $F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$, porque $F_2(g)$ no aparece en el diagrama de rayas de la célula.

No hay que inventar especies que no aparecen en la célula. Para seleccionar las semirreacciones, usar lo que aparece en el diagrama de rayas.

Aplicación de la ecuación de Nernst para medir potenciales estándar de reducción

El potencial estándar de reducción se podría observar, en principio, conectando la semicélula de interés (de actividades unidad) al potencial estándar de hidrógeno, como ocurre en la figura 14.6. Sin embargo, es casi imposible construir una célula así, porque no hay manera de ajustar concentraciones y fuerza iónica para dar actividades unidad. En realidad, se usan actividades menores que la unidad en todas las semicélulas, y se usa la ecuación de Nernst para deducir el valor de $E°$ a partir del voltaje de las células.[6] En el electrodo de hidrógeno, se utilizan tampones estándar de pH conocido (tabla 15.3) para obtener actividades de H^+ conocidas.

El problema 14.21 es un ejemplo de cómo se usa la ecuación de Nernst para hallar $E°$.

14.5 $E°$ y la constante de equilibrio

En el equilibrio, E (no $E°$) = 0.

Una célula galvánica produce electricidad porque la reacción de la célula no está en equilibrio. El potenciómetro sólo permite circular una corriente pequeña (recuadro 14.3), de modo que la concentración de las dos semicélulas permanece invariable. Si sustituimos el potenciómetro por un alambre, pasaría mucha más corriente, y las concentraciones variarían hasta que se alcanzase el equilibrio. En este momento no progresaría más la reacción, y el potencial E se haría 0. Cuando una batería (que es una célula galvánica) se agota (V = 0), los productos químicos del interior han llegado al equilibrio, y desde ese momento la batería ha «muerto».

Ahora bien, relacionemos E con el cociente de reacción, Q, de la reacción neta de la célula. Para las dos semirreacciones.


Electrodo de la derecha: $a\text{A} + ne^- \rightleftharpoons c\text{C}$ $\quad E_+^\circ$


Electrodo de la izquierda $d\text{D} + ne^- \rightleftharpoons b\text{B}$ $\quad E_-^\circ$

la ecuación de Nernst tiene esta expresión:

log a + log b = log ab

$$E = E_+ - E_- = E_+^\circ - \frac{0{,}059\ 16}{n}\log\frac{\mathcal{A}_C^c}{\mathcal{A}_A^a} - \left(E_-^\circ - \frac{0{,}059\ 16}{n}\log\frac{\mathcal{A}_B^b}{\mathcal{A}_D^d}\right)$$

$$E = \underbrace{(E_+^\circ - E_-^\circ)}_{E^\circ} - \frac{0{,}059\ 16}{n}\log\underbrace{\frac{\mathcal{A}_C^c\mathcal{A}_D^d}{\mathcal{A}_A^a\mathcal{A}_B^b}}_{Q} = E^\circ - \frac{0{,}059\ 16}{n}\log Q \qquad \textbf{(14.22)}$$

La ecuación 14.22 es cierta siempre. En el caso especial en que la célula está en equilibrio, $E = 0$ y $Q = K$, la constante de equilibrio. En consecuencia, la ecuación 14.22 se transforma en estas dos formas en el equilibrio:

Para pasar de la ecuación 14.23 a la 14.24:

$$\frac{0{,}059\ 16}{n}\log K = E^\circ$$

$$\log K = \frac{nE^\circ}{0{,}059\ 16}$$

$$10^{\log K} = 10^{nE^\circ/0{,}059\ 16}$$

$$K = 10^{nE^\circ/0{,}059\ 16}$$

Cálculo de $E°$ a partir de K: $$E^\circ = \frac{0{,}059\ 16}{n}\log K \quad \text{(a 25 °C)} \qquad \textbf{(14.23)}$$

Cálculo de K a partir de $E°$: $$K = 10^{nE^\circ/0{,}059\ 16} \quad \text{(a 25 °C)} \qquad \textbf{(14.24)}$$

La ecuación 14.24 nos permite deducir la constante de equilibrio a partir de $E°$. Asimismo, la ecuación 14.23 nos permite calcular $E°$ de K.

Recuadro 14.3 Concentraciones en una célula en funcionamiento

¿Por qué las concentraciones en una célula no cambian cuando está actuando? Eso es así porque el voltaje de una célula se mide en condiciones de un *flujo de corriente despreciable.* La resistencia de un pHmetro de calidad es del orden de $10^{13}\ \Omega$. Si se usa un medidor así para medir un potencial de 1 V, la corriente será

$$I = \frac{E}{R} = \frac{1\ \text{V}}{10^{13}\ \Omega} = 10^{-13}\ \text{A}$$

Si la célula de la figura 14.5 produce 50 mV, la corriente que circula por el circuito es de $0{,}050\ \text{V}/10^{13}\ \Omega = 5 \times 10^{-15}$ A. Este valor corresponde a un flujo de

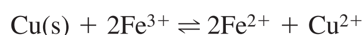
$$\frac{5 \times 10^{-15}\ \text{C/s}}{9{,}649 \times 10^4\ \text{C/mol}} = 5 \times 10^{-20}\ \text{mol e}^-/\text{s}$$

La velocidad a la cual se producen iones Cd^{2+} es sólo de $2{,}5 \times 10^{-20}$ mol/s, que tiene un efecto despreciable sobre la concentración de Cd^{2+} en la célula. *El medidor mide el voltaje de la célula sin afectar a las concentraciones de la misma.*

Si se dejase mucho tiempo un puente salino en una célula real, las concentraciones y la fuerza iónica variarían a causa de la difusión entre los compartimientos y el puente salino. Suponemos que las células funcionan durante un tiempo suficientemente corto para que no se mezclen las disoluciones que intervienen.

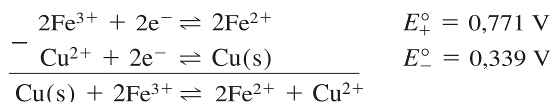
Ejemplo Cálculo de constantes de equilibrio a partir de $E°$

Hallar la constante de equilibrio de la reacción



$$Cu(s) + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Cu^{2+}$$

SOLUCIÓN La reacción se divide en dos semirreacciones que se encuentran en el apéndice H:



$$\begin{array}{lll} & 2Fe^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} & E_+^\circ = 0{,}771\ \text{V} \\ - & Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) & E_-^\circ = 0{,}339\ \text{V} \\ \hline & Cu(s) + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Cu^{2+} & \end{array}$$

$E°$ corresponde a la semirreacción que hay que *invertir* para obtener la reacción neta deseada.

A continuación hallamos la $E°$ de la ecuación neta o completa

$$E^\circ = E_+^\circ - E_-^\circ = 0{,}771 - 0{,}339 = 0{,}432\ \text{V}$$

y calculamos la constante de equilibrio mediante la ecuación 14.24:

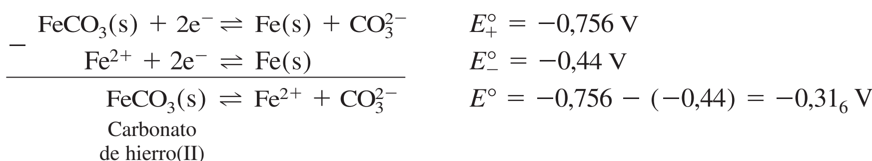
$$K = 10^{(2)(0{,}432)/(0{,}059\ 16)} = 4 \times 10^{14}$$

Hay que advertir que un modesto valor de $E°$ conduce a una constante de equilibrio muy grande. El valor de K se expresa correctamente con sólo una cifra significativa, porque $E°$ tiene tres dígitos. Dos se usan para el exponente (14), y queda sólo una para el factor (4).

El asunto de las cifras significativas de logaritmos y potencias se ve en el apartado 3.2.

Cálculo de constantes de equilibrio de reacciones que no son redox

Consideremos las siguientes semirreacciones, cuya diferencia es la reacción de solubilidad del carbonato de hierro(II) (que no es una reacción redox):



$$\begin{array}{lll} & FeCO_3(s) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s) + CO_3^{2-} & E_+^\circ = -0{,}756\ \text{V} \\ - & Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s) & E_-^\circ = -0{,}44\ \text{V} \\ \hline & FeCO_3(s) \rightleftharpoons Fe^{2+} + CO_3^{2-} & E^\circ = -0{,}756 - (-0{,}44) = -0{,}31_6\ \text{V} \end{array}$$

Carbonato de hierro(II)

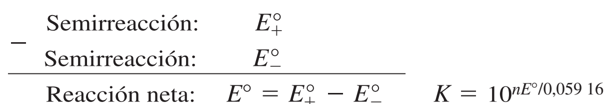
El $E°$ de la disolución de carbonato de hierro(II) es negativo, lo que significa que la reacción «no es espontánea». El que no sea espontánea significa que $K < 1$. La reacción transcurre hasta que reactivos y productos satisfacen la condición de equilibrio.

$$K = K_{ps} = 10^{(2)(-0{,}31_6)/(0{,}059\ 16)} = 10^{-11}$$

Una vez hallado $E°$ de la reacción neta, podemos calcular K_{ps} de carbonato de hierro(II). Las medidas potenciométricas nos permiten calcular constantes de equilibrio que son demasiado grandes o pequeñas, para poder determinarlas midiendo las concentraciones de los reactivos y productos.

Pero, ¿cómo puede darse un potencial redox para una reacción que no es redox? El recuadro 14.2 nos muestra que el potencial redox es otra manera de expresar la variación de energía libre de una reacción. Cuanto más favorable es una reacción, desde el punto de vista energético (cuanto más negativo es $\Delta G°$), tanto más positivo es $E°$.

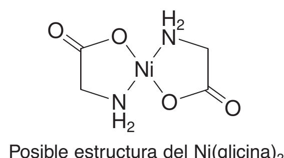
La forma general del problema de cómo relacionar los $E°$ de las semirreacciones y la K de la reacción completa es la siguiente:



$$\begin{array}{lll} & \text{Semirreacción:} & E_+^\circ \\ - & \text{Semirreacción:} & E_-^\circ \\ \hline & \text{Reacción neta:} & E^\circ = E_+^\circ - E_-^\circ \qquad K = 10^{nE^\circ/0{,}059\ 16} \end{array}$$

Si se conoce E_-° y E_+°, se puede calcular $E°$ y K de la reacción completa. Alternativamente, si se conoce $E°$ y E_+° o E_-°, se puede calcular el potencial estándar que falta. Si se conoce K, se puede calcular $E°$, y usarlo para calcular E_+° o E_-°, supuesto que se conozca a uno de los dos.

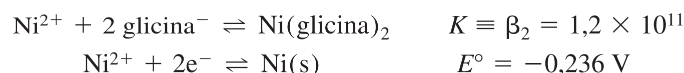
Cualquier par de los tres $E°$ nos permite calcular el valor del tercero.



Posible estructura del $Ni(glicina)_2$

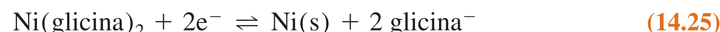
Ejemplo Relación entre $E°$ y K

A partir de la constante global de formación del complejo $Ni(glicina)_2$ y de $E°$ del par $Ni^{2+} | Ni(s)$,



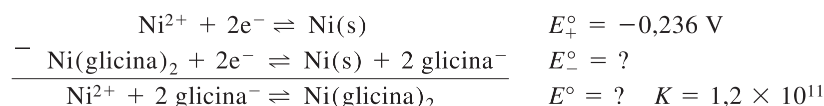
$$Ni^{2+} + 2\,glicina^- \rightleftharpoons Ni(glicina)_2 \qquad K \equiv \beta_2 = 1{,}2 \times 10^{11}$$
$$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s) \qquad E° = -0{,}236\ V$$

calcular el valor de $E°$ de la reacción:



$$Ni(glicina)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s) + 2\,glicina^- \qquad \textbf{(14.25)}$$

SOLUCIÓN Necesitamos establecer las relaciones entre las tres reacciones:



$$\begin{array}{ll} Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s) & E°_+ = -0{,}236\ V \\ -\ \ Ni(glicina)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s) + 2\,glicina^- & E°_- = ? \\ \hline Ni^{2+} + 2\,glicina^- \rightleftharpoons Ni(glicina)_2 & E° = ? \quad K = 1{,}2 \times 10^{11} \end{array}$$

Sabemos que $E°_+ - E°_- = E°$, y que por tanto podemos deducir el valor de $E°_-$ si podemos hallar $E°$. Ahora bien, $E°$ se puede calcular a partir de la constante de equilibrio de la reacción completa:

$$E° = \frac{0{,}059\ 16}{n}\log K = \frac{0{,}059\ 16}{2}\log(1{,}2 \times 10^{11}) = 0{,}328\ V$$

Por consiguiente, el potencial estándar de reducción de la semirreacción 14.25 es

$$E°_- = E°_+ - E° = -0{,}236 - 0{,}328 = -0{,}564\ V$$

El hecho de que el potencial del $Ni(glicina)_2$ ($-0{,}564$ V) es más negativo que el del Ni^{2+} ($-0{,}236$ V), nos indica que es más difícil reducir $Ni(glicina)_2$ que Ni^{2+}. Por tanto, el Ni^{2+} se estabiliza (respecto a su reducción) formando el complejo con glicina.

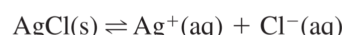
14.6 Células como sondas químicas[7]

Es importantísimo distinguir dos clases de equilibrio asociados con las células galvánicas:

1. El equilibrio *entre* las dos semicélulas.
2. El equilibrio *dentro* de cada semicélula.

Si una célula galvánica tiene un voltaje distinto de cero, la reacción neta de la célula no está en equilibrio. Decimos que no se ha alcanzado el equilibrio *entre* las dos semicélulas.

Sin embargo, *si dejamos en reposo las semicélulas suficiente tiempo se alcanzará el equilibrio* ***dentro*** *de cada semicélula*. Por ejemplo, en la semicélula de la derecha de la figura 14.7, la reacción



$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Una reacción química que puede tener lugar *dentro de una semicélula* alcanzará el equilibrio, y se supone que permanece en equilibrio. Pero, dicha reacción no es la reacción neta de la célula.

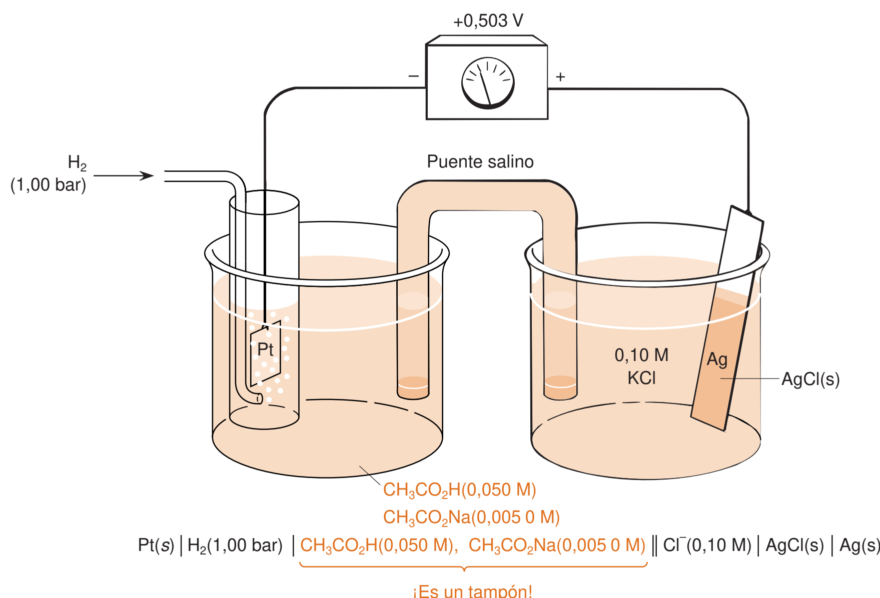


Figura 14.7 Esta célula galvánica puede usarse para medir el pH de la semicélula de la izquierda.

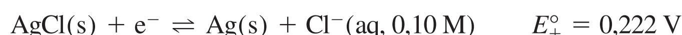
llega al equilibrio con o sin la presencia de la otra semicélula. No es parte de la reacción neta de la célula. Simplemente es una reacción química que alcanza el equilibrio cuando AgCl(s) se pone en contacto con la disolución acuosa. En la semicélula de la izquierda,



$$CH_3CO_2H \rightleftharpoons CH_3CO_2^- + H^+$$

también se llega al equilibrio. Ninguna de las dos es una reacción redox implicada en la reacción neta de la célula.

La reacción que ocurre en la semicélula derecha de la figura 14.7 es



$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-(aq, 0{,}10\ M) \qquad E^\circ_+ = 0{,}222\ V$$

¿Pero qué reacción ocurre de la semicélula de la izquierda? El único elemento que se encuentra en dos estados de oxidación es el hidrógeno. Vemos que el H_2(g) burbujea en la célula, y además todas las disoluciones acuosas tienen H^+. Por consiguiente, el hidrógeno está presente en dos estados de oxidación, y la semirreacción se puede escribir como



$$2H^+(aq, ?\ M) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g, 1{,}00\ bar) \qquad E^\circ_- = 0$$

La reacción neta de la célula no está en equilibrio, porque el voltaje medido es 0,503 V, no 0 V.

La ecuación de Nernst de la reacción de la célula es

$$E = E_+ - E_- = (0{,}222 - 0{,}059\,16 \log[Cl^-]) - \left(0 - \frac{0{,}059\,16}{2} \log \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2}\right)$$

Cuando sustituimos los valores conocidos, descubrimos que la única incógnita es $[H^+]$. *Por consiguiente, el voltaje medido nos permite hallar la concentración de H^+* de la semicélula de la izquierda.

$$0{,}503 = (0{,}222 - 0{,}059\,16 \log[0{,}10]) - \left(0 - \frac{0{,}059\,16}{2} \log \frac{1{,}00}{[H^+]^2}\right)$$

$$\Rightarrow \quad [H^+] = 1{,}8 \times 10^{-4}\ M$$

Esto, a su vez, nos permite calcular la constante de equilibrio de la reacción ácido-base que ha alcanzado el equilibrio en la semicélula de la izquierda:

$$K_a = \frac{[CH_3CO_2^-][H^+]}{[CH_3CO_2H]} = \frac{(0{,}005\,0)(1{,}8 \times 10^{-4})}{0{,}050} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

Cuestión ¿Por qué se puede suponer que las concentraciones del ácido acético y del ion acetato son iguales a las concentraciones iniciales (o formales)?

Se puede considerar, pues, que la célula de la figura 14.7 es una *sonda* capaz de medir la concentración desconocida de H^+ en la semicélula de la izquierda. Usando este tipo de célula, podríamos determinar la constante de equilibrio de disociación de cualquier ácido, o la hidrólisis de cualquier base colocada en la semicélula de la izquierda.

Recursos prácticos

Entre los problemas de este capítulo hay algunos más o menos complicados, que se proponen para relacionar conocimientos de electroquímica, equilibrio químico, solubilidad, formación de complejos y reacciones ácido-base. Estos problemas exigen calcular la constante de equilibrio de la reacción de una semicélula. La reacción que interesa no es la reacción total de la célula, y ni siquiera es una reacción redox. El procedimiento que se recomienda seguir es el siguiente:

En las semirreacciones que tenemos que escribir deben figurar especies que aparecen en dos estados de oxidación en la célula.

Paso 1. Escribir las dos semirreacciones y sus potenciales estándar. Si se elige una semirreacción que no permite hallar E°, intentar escribir la reacción de otra manera.

Paso 2. Escribir una ecuación de Nernst para la reacción neta, e introducir en ella todos los valores conocidos. Si se hace correctamente, sólo debe quedar una incógnita.

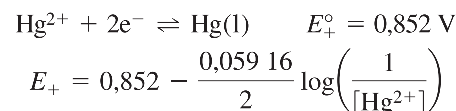
Paso 3. Despejar la concentración incógnita, y usarla para calcular la constante de equilibrio que se quiere hallar.

Ejemplo Estudio de una célula muy compleja

La célula de la figura 14.8 mide la constante de formación (K_f) del $Hg(EDTA)^{2-}$. La disolución del compartimiento de la derecha contiene 0,500 mmol de Hg^{2+} y 2,00 mmol de EDTA en un volumen de 0,100 L, en un medio tamponado a pH 6,00. Si el voltaje es +0,331 V, hallar el valor de la constante K_f de $Hg(EDTA)^{2-}$.

SOLUCIÓN

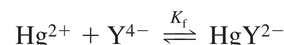
Paso 1. La semicélula de la izquierda es el electrodo estándar de hidrógeno, cuyo potencial $E_- = 0$. En la semicélula de la derecha el mercurio se encuentra en dos estados de oxidación. Así pues, la semirreacción es



$$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l) \qquad E^\circ_+ = 0{,}852 \text{ V}$$

$$E_+ = 0{,}852 - \frac{0{,}059\,16}{2} \log\left(\frac{1}{[Hg^{2+}]}\right)$$

En la semicélula de la derecha, la reacción entre el Hg^{2+} y el EDTA es



$$Hg^{2+} + Y^{4-} \xrightleftharpoons{K_f} HgY^{2-}$$

Dado que esperamos que K_f sea muy grande, podemos suponer que prácticamente todo el Hg^{2+} ha reaccionado, y se ha transformado en $Hg(EDTA)^{2-}$. Por consiguiente, la concentración de $Hg(EDTA)^{2-}$ es 0,500 mmol/100 mL = 0,005 00 M. La concentración del EDTA que queda sin reaccionar es (2,00 − 0,50) mmol/100 mL = 0,015 0 M. El compartimiento de la derecha contiene $Hg(EDTA)^{2-}$ 0,500 M, EDTA 0,015 0 M y una cantidad desconocida de Hg^{2+}.

La constante de formación del $HgY_2{}^{2-}$ se puede escribir así

Hay que recordar que $[Y^{4-}] = \alpha_{Y^{4-}}[EDTA]$.

$$K_f = \frac{[HgY^{2-}]}{[Hg^{2+}][Y^{4-}]} = \frac{[HgY^{2-}]}{[Hg^{2+}]\alpha_{Y^{4-}}[EDTA]}$$

donde [EDTA] es la concentración formal de EDTA no unida al metal. En esta célula, [EDTA] es igual a 0,015 0 M. La fracción de EDTA en la forma Y^{4-} es $\alpha_{Y^{4-}}$ (apartado 13-2). Como conocemos también $[HgY_2{}^{2-}]$, sólo necesitamos hallar $[Hg^{2+}]$ para evaluar la constante K_f.

Paso 2. La ecuación de Nernst de la reacción neta es

$$E = 0{,}331 = E_+ - E_- = \left(0{,}852 - \frac{0{,}059\,16}{2} \log\left(\frac{1}{[Hg^{2+}]}\right)\right) - (0)$$

donde la única incógnita es $[Hg^{2+}]$.

Paso 3. Despejamos en la ecuación de Nernst $[Hg^{2+}]$, que operando resulta ser $2{,}_4 \times 10^{-18}$ M, y conocida $[Hg^{2+}]$, podemos evaluar la constante de equilibrio $HgY_2{}^{2-}$:

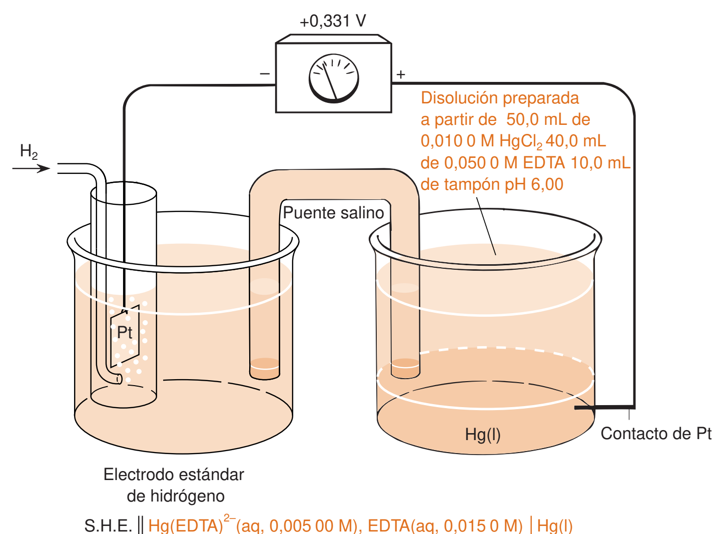


Figura 14.8 Célula galvánica que se puede usar para determinar la constante de formación del complejo $Hg(EDTA)^{2-}$.

$$K_f = \frac{[HgY^{2-}]}{[Hg^{2+}]\alpha_{Y^{4-}}[EDTA]} = \frac{(0{,}005\ 00)}{(2{,}_4 \times 10^{-18})(2{,}3 \times 10^{-5})(0{,}015\ 0)} = 6 \times 10^{21}$$

La mezcla de EDTA y $Hg(EDTA)^{2-}$ en el cátodo ha servido como un «tampón» de ion mercúrico, que fija la concentración de Hg^{2+}. Ésta, a su vez, determina el potencial de la célula.

14.7 Los bioquímicos suelen usar $E°'$

Probablemente las reacciones redox más importantes que tienen lugar en los seres vivos tienen que ver con la respiración, en cuyo proceso las moléculas de alimentos se oxidan por el O_2, para producir energía o intermediarios metabólicos. Los potenciales estándar de reducción que hemos usado hasta ahora se aplican a sistemas cuyos reactivos y productos se encuentran en actividad unidad. Si interviene el H^+, se aplica E^o cuando pH = 0 ($\mathcal{A}_{H^+} = 1$). *Siempre que aparece H^+ en una reacción redox, o siempre que los reactivos o productos son ácidos o bases, los potenciales de reducción dependen del pH.*

Puesto que el pH dentro de una célula de una planta o un animal es próximo a 7, los potenciales de reducción que se aplican a pH 0 no son particularmente apropiados. Por ejemplo, a pH 0 el ácido ascórbico (vitamina C) es un agente reductor más enérgico que el ácido succínico. Sin embargo, a pH 7 esta relación se invierte. Ahora bien, lo que es relevante es el poder reductor a pH 7, no a pH 0.

El *potencial estándar* de una reacción redox referido a una célula galvánica es, por definición, el potencial cuando todas las actividades son la unidad. El **potencial formal** es el potencial de reducción que se aplica en un conjunto de condiciones *especificadas* (entre las que se incluyen pH, fuerza iónica y concentración de especies complejantes). Los bioquímicos llaman $\boldsymbol{E°'}$ al potencial formal a pH 7. En la tabla 14.2 se encuentran valores de $E°'$ de algunos pares redox biológicos.

El potencial formal a pH = 7 se llama $E°'$.

Tabla 14.2 **Potenciales de reducción de interés biológico**

Reacción	**$E°$ (V)**	**$E°'$ (V)**
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,229	+0,816
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,771	+0,771
$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+0,535	+0,535
Citocromo *a* (Fe^{3+}) + e^- ⇌ citocromo *a* (Fe^{2+})	+0,290	+0,290
$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	+0,695	+0,281
Citocromo *c* (Fe^{3+}) + e^- ⇌ citocromo *c* (Fe^{2+})	—	+0,254
2,6-Diclorofenolindofenol + $2H^+ + 2e^-$ ⇌ 2,6-diclorofenolindofenol reducido	—	+0,22
Deshidroascorbato + $2H^+ + 2e^-$ ⇌ ascorbato + H_2O	+0,390	+0,058
Fumarato + $2H^+ + 2e^-$ ⇌ succinato	+0,433	+0,031
Azul de metileno + $2H^+ + 2e^-$ ⇌ producto reducido	+0,532	+0,011
Glioxilato + $2H^+ + 2e^-$ ⇌ glicolato	—	−0,090
Oxalacetato + $2H^+ + 2e^-$ ⇌ malato	+0,330	−0,102
Piruvato + $2H^+ + 2e^-$ ⇌ lactato	+0,224	−0,190
Riboflavina + $2H^+ + 2e^-$ ⇌ riboflavina reducida	—	−0,208
FAD + $2H^+ + 2e^-$ ⇌ $FADH_2$	—	−0,219
(Glutationa-S)$_2$ + $2H^+ + 2e^-$ ⇌ 2 glutationa-SH	—	−0,23
Safranina T + $2e^-$ ⇌ leucosafranina T	−0,235	−0,289
$(C_6H_5S)_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2C_6H_5SH$	—	−0,30
$NAD^+ + H^+ + 2e^-$ ⇌ NADH	−0,105	−0,320
$NADP^+ + H^+ + 2e^-$ ⇌ NADPH	—	−0,324
Cistina + $2H^+ + 2e^-$ ⇌ 2 cisteína	—	−0,340
Acetoacetato + $2H^+ + 2e^-$ ⇌ L-β-hidroxibutirato	—	−0,346
Xantina + $2H^+ + 2e^-$ ⇌ hipoxantina + H_2O	—	−0,371
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0,000	−0,414
Gluconato + $2H^+ + 2e^-$ ⇌ glucosa + H_2O	—	−0,44
$SO_4^{2-} + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H_2O$	—	−0,454
$2SO_3^{2-} + 2e^- + 4H^+ \rightleftharpoons S_2O_4^{2-} + 2H_2O$	—	−0,527

Relación entre $E°$ y $E°'$

Consideremos la semirreacción



$$aA + ne^- \rightleftharpoons bB + mH^+ \qquad E°$$

en la que A es una especie oxidada, y B una especie reducida. A y B pueden ser también ácidos o bases. La ecuación de Nernst para esta semirreacción es

$$E = E° - \frac{0{,}059\ 16}{n} \log \frac{[B]^b[H^+]^m}{[A]^a}$$

Para hallar $E°'$, debemos reordenar la ecuación de Nernst de forma que el término logarítmico sólo contenga las *concentraciones formales* de A y de B, elevadas a los exponentes a y b, respectivamente.

$$\textit{Ecuación de } E°'\text{:} \quad E = \underbrace{E° + \text{otros términos}}_{\text{todo esto se llama } E°' \text{ cuando pH} = 7} - \frac{0{,}059\ 16}{n} \log \frac{F_B^b}{F_A^a} \qquad \textbf{(14.26)}$$

Todo el conjunto de términos dentro de la llave, evaluado a pH 7, se llama $E°'$.

Para convertir [A] o [B] en F_A o F_B, usamos las ecuaciones de composición en fracciones molares (apartado 11-5), que relacionan las concentraciones formales (o totales) de *todas* las formas de un ácido o una base en concentraciones en una forma *particular:*

Para un ácido monoprótico:

$F = [HA] + [A^-]$

Para un ácido diprótico:

$F = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$

$$\textit{Sistema monoprótico:} \quad [HA] = \alpha_{HA}\,F = \frac{[H^+]F}{[H^+] + K_a} \qquad \textbf{(14.27)}$$

$$[A^-] = \alpha_{A^-}F = \frac{K_aF}{[H^+] + K_a} \qquad \textbf{(14.28)}$$

$$\textit{Sistema diprótico:} \quad [H_2A] = \alpha_{H_2A}\,F = \frac{[H^+]^2F}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} \qquad \textbf{(14.29)}$$

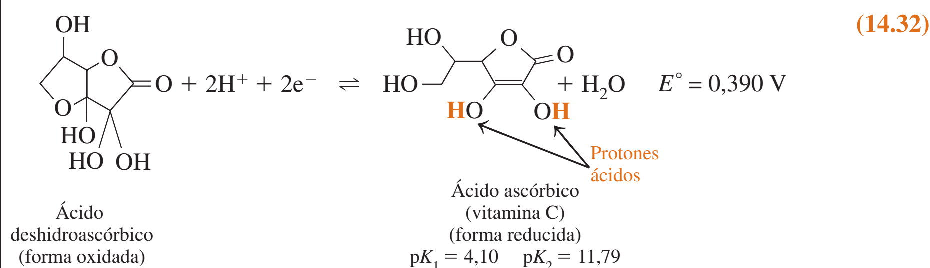
$$[HA^-] = \alpha_{HA^-}F = \frac{K_1[H^+]F}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} \qquad \textbf{(14.30)}$$

$$[A^{2-}] = \alpha_{A^{2-}}F = \frac{K_1K_2F}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} \qquad \textbf{(14.31)}$$

donde F es la concentración formal de HA o H_2A, K_b es la constante de disociación ácida de HA, y K_1 y K_2 son las constantes de disociación de H_2A.

Ejemplo Cálculo de un potencial formal

Hallar el $E°'$ de la reacción



(14.32)

SOLUCIÓN Designando al ácido deshidroascórbico como D, y al ácido ascórbico como H_2A, la reacción de reducción es



$$D + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2A + H_2O$$

a la que corresponde la siguiente ecuación de Nernst

$$E = E° - \frac{0{,}059\ 16}{2} \log \frac{[H_2A]}{[D][H^+]^2} \qquad (14.33)$$

D no tiene propiedades ácido-base, de modo que su concentración formal es igual a su concentración molar: $F_D = [D]$. En cuanto al ácido H_2A, usamos la ecuación 14.29 para expresar $[H_2A]$ en términos de F_{H2A}.

$$[H_2A] = \frac{[H^+]^2 F_{H_2A}}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2}$$

Introduciendo estos valores en la ecuación 14.33 resulta

$$E = E° - \frac{0{,}059\ 16}{2} \log \left(\frac{\dfrac{[H^+]^2\ F_{H_2A}}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2}}{F_D[H^+]^2} \right)$$

que se puede reordenar en la forma

$$E = \underbrace{E° - \frac{0{,}059\ 16}{2} \log \frac{1}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2}}_{\substack{\text{potencial formal } (= E°' \text{ si pH} = 7) \\ = +0{,}062 \text{ V}}} - \frac{0{,}059\ 16}{2} \log \frac{F_{H_2A}}{F_D} \qquad (14.34)$$

Introduciendo los valores de $E°$, K_1 y K_2 en la ecuación 14.34, y haciendo $[H^+] = 10^{-7{,}00}$, hallamos $E°' = +\ 0{,}062$ V.

La curva *a* de la figura 14.9 muestra cómo varía el potencial formal de la reacción 14.32 con el pH. El potencial disminuye al aumentar el pH, hasta un pH $\approx$ pK_2. Por encima de pK_2, A^{2-} es la especie predominante del ácido ascórbico, y ya no intervienen protones en la reacción redox neta. Por lo tanto, el potencial ya no depende del pH.

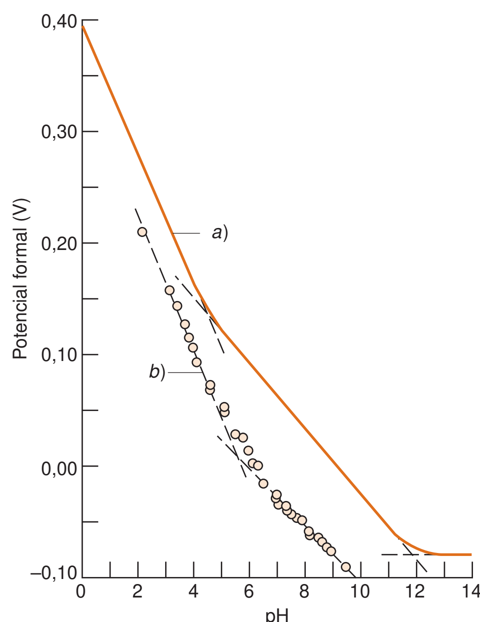


Figura 14.9 Potencial formal de reducción del ácido ascórbico en función del pH. *a*) Gráfica de la función llamada potencial formal en la ecuación 14.34. *b*) Potencial de la semionda polarográfica de reducción del ácido ascórbico en un medio de fuerza iónica 0,2 M. El potencial se semionda se trata en el capítulo 17, y es prácticamente igual al potencial formal. A pH altos (pH $>$12), el potencial de semionda no se estabiliza con pendiente cero, como predice la ecuación 14.34, debido a que el ácido ascórbico experimenta un proceso hidrolítico en una reacción más compleja que la que indica la reacción 14.32. [J. J. Ruiz, A. Aldaz y M. Dominguez, *Can. J. Chem.*, **1977**, *55*, 2799; ibid. **1978**, *56*, 1533.]

Términos importantes

Agente oxidante
Agente reductor
Amperio
Ánodo
Cátodo
Célula galvánica
Cociente de reacción
Constante de Faraday
Corriente
Culombio
Diagrama de Latimer
$E°'$
Ecuación de Nernst
Electrodo
Electrodo estándar de hidrógeno
Julio
Ley de Ohm
Ohmio
Oxidación
Oxidante
Potencia
Potencial eléctrico
Potencial estándar de reducción
Potencial formal
Potenciómetro
Puente salino
Reacción redox
Reducción
Reductor
Resistencia
Semirreacción
Vatio
Voltio

Resumen

El trabajo realizado cuando se traslada una carga de q culombios a través de una diferencia de potencial de E voltios es igual a $E \cdot q$. El trabajo máximo que una reacción química espontánea puede realizar sobre el entorno es la variación de energía libre de la reacción: trabajo $= -\Delta G$. Si la carga eléctrica produce una diferencia de potencial, E, la relación entre la energía libre y la diferencia de potencial es $\Delta G = -nFE$. La ley de Ohm ($I = E/R$) relaciona el voltaje, la corriente y la resistencia en un circuito eléctrico. Se puede combinar con las definiciones de trabajo y potencia (P = trabajo/segundo) para dar $P = E \cdot I = I^2 \cdot R$.

Una célula galvánica usa una reacción espontánea para producir electricidad. El electrodo en el que tiene lugar la oxidación es el ánodo; y el electrodo en el que tiene lugar la reducción es el cátodo. Las dos semicélulas se separan normalmente mediante un puente salino, que permite que los iones migren de un lado al otro. De este modo se mantiene la neutralidad de cargas, y al mismo tiempo se impide que se mezclen las dos semirreacciones. El potencial estándar de reducción de una semirreacción se mide comparando dicha semirreacción con un electrodo estándar de hidrógeno. El término *estándar* significa que las actividades de los reactivos y productos son la unidad. Si se suman varias semirreacciones para dar otra semirreacción, el potencial estándar de esta semirreacción se calcula igualando la energía libre de dicha semirreacción a la suma de las energías libres de las semirreacciones sumadas.

El voltaje de una reacción completa es la diferencia de los potenciales de las dos semirreacciones : $E = E_+ - E_-$, *donde* E_+ es el potencial de la semicélula conectada al terminal positivo del potenciómetro, y E_- el potencial del electrodo conectado al terminal negativo del potenciómetro. El potencial de cada una de las semirreacciones viene dado por la ecuación de Nernst: $E = E° - (0{,}059\,16/n) \log Q$ (a 25 °C), donde Q es el cociente de reacción. El cociente de reacción tiene la misma forma que la constante de equilibrio, pero se calcula con las concentraciones que existen en un momento determinado que interesa.

Se pueden estudiar equilibrios complejos convirtiéndolos en parte de una célula electroquímica. Si medimos el voltaje y conocemos las concentraciones (actividades) de todos los reactivos y productos, menos uno, la ecuación de Nernst nos permite calcular la concentración desconocida de esa especie. La célula electroquímica sirve de sonda de esa especie.

Los bioquímicos suelen usar el potencial formal de una semirreacción a pH 7 ($E°'$) en lugar del potencial estándar($E°$), que se aplica a pH = 0. El potencial formal $E°'$ se calcula escribiendo la ecuación de Nernst de la semirreacción deseada, y agrupando todos los términos logarítmicos que contienen las concentraciones formales de reactivos y productos. La combinación de términos, calculada a pH 7, es $E°'$.

Ejercicios

14.A. Se usa una célula de mercurio para alimentar un marcapasos según la siguiente reacción:



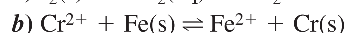
$$Zn(s) + HgO(s) \rightarrow ZnO(s) + Hg(l) \qquad E° = 1{,}35\ V$$

Si la potencia que necesita el marcapasos es 0,010 0 W, ¿cuántos kilogramos de HgO (MF 216,59) se consumirán en 365 días?

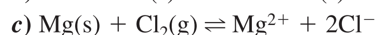
14.B. Calcular $E°$ y K de cada una de las siguientes reacciones



a) $I_2(s) + 5Br_2(aq) + 6H_2O \rightleftharpoons 2IO_3^- + 10Br^- + 12H^+$



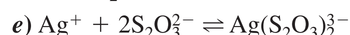
b) $Cr^{2+} + Fe(s) \rightleftharpoons Fe^{2+} + Cr(s)$



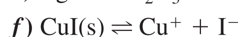
c) $Mg(s) + Cl_2(g) \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2Cl^-$



d) $5MnO_2(s) + 4H^+ \rightleftharpoons 3Mn^{2+} + 2MnO_4^- + 2H_2O$



e) $Ag^+ + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)_2^{3-}$



f) $CuI(s) \rightleftharpoons Cu^+ + I^-$

14.C. Calcular el voltaje de las siguientes células:



a) $Fe(s) \mid FeBr_2(0{,}010\ M) \parallel NaBr(0{,}050\ M) \mid Br_2(l) \mid Pt(s)$

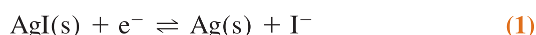


b) $Cu(s) \mid Cu(NO_3)_2(0{,}020\ M) \parallel Fe(NO_3)_2(0{,}050\ M) \mid Fe(s)$



c) $Hg(l) \mid Hg_2Cl_2(s) \mid KCl(0{,}060\ M) \parallel KCl(0{,}040\ M) \mid$
$Cl_2(g,\ 0{,}50\ bar) \mid Pt(s)$

14.D. La reacción de la semicélula de la izquierda se puede escribir de *cualquiera* de estas dos formas:



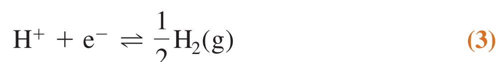
$$AgI(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + I^- \quad (1)$$

o bien

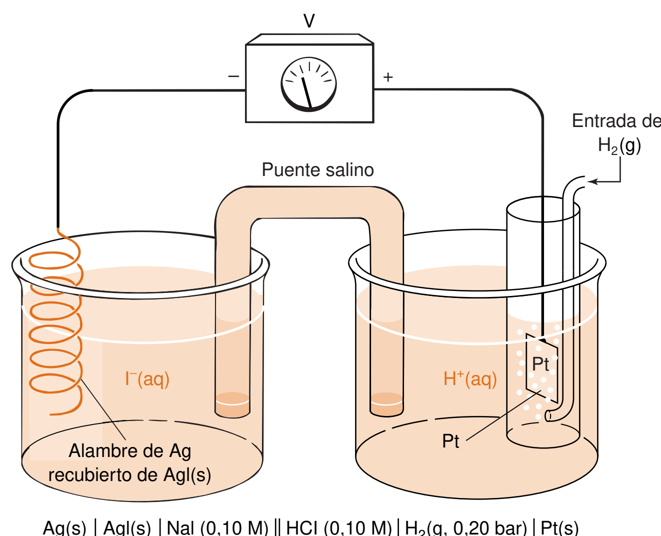


$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \quad (2)$$

La reacción de la semicélula de la derecha es



$$H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2(g) \quad (3)$$

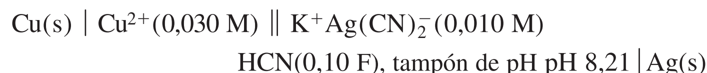


***a*)** Usando las reacciones (2) y (3), calcular $E°$ *y* escribir la ecuación de Nernst de la célula.

***b*)** Usando el valor de K_{ps} del AgI, calcular $[Ag^+]$ y el voltaje de la célula.

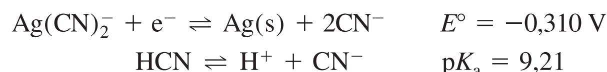
***c*)** Supongamos ahora que queremos describir la célula mediante las reacciones 1 y 3. Sabemos que el voltaje de la célula (E, no $E°$) debe ser el mismo, independientemente de cómo la describamos. Escribir al ecuación de Nernst para las reacciones 1 y 3, y usarlas para hallar $E°$ de la ecuación 1. Comparar la respuesta con el valor dado en el apéndice H.

14.E. Calcular el voltaje de la célula



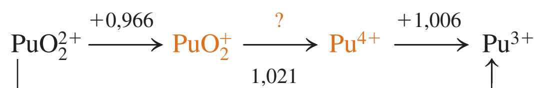
$Cu(s) \mid Cu^{2+}(0{,}030\ M) \parallel K^+Ag(CN)_2^-(0{,}010\ M)$
HCN(0,10 F), tampón de pH pH 8,21 $\mid Ag(s)$

Es necesario referirse a las siguientes reacciones:



$$Ag(CN)_2^- + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2CN^- \qquad E° = -0{,}310\ V$$
$$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^- \qquad pK_a = 9{,}21$$

14.F. ***a*)** Escribir una reacción ajustada de la reacción $PuO_2^+ \rightarrow Pu^{4+}$, y calcular $E°$ de la reacción



***b*)** Predecir si una mezcla equimolecular de PuO_2^{2+} y PuO_2^+ oxidará al H_2O a O_2, trabajando a pH 2,00 y $P_{O_2} = 0{,}20$ bar. ¿Se liberará O_2 a pH 7,00?

14.G. Calcular el voltaje de la siguiente célula, en la que KHP significa ftalato ácido de potasio, la sal monopotásica del ácido ftálico.



$Hg(l) \mid Hg_2Cl_2(s) \mid KCl(0{,}10\ M) \parallel KHP(0{,}050\ M) \mid$
$H_2(g,\ 1{,}00\ bar) \mid Pt(s)$

14.H. La siguiente célula tiene un voltaje de 0,083 V:



$Hg(l) \mid Hg(NO_3)_2(0{,}001\,0\ M),\ KI(0{,}500\ M) \parallel$ S.H.E.

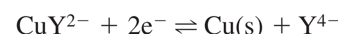
A partir de este voltaje, calcular la constante de equilibrio de la reacción



$$Hg^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons HgI_4^{2-}$$

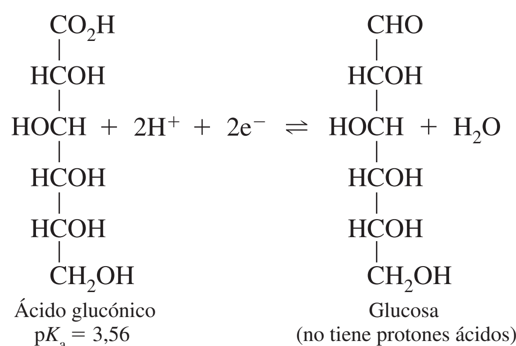
Suponer que las únicas formas de mercurio en la disolución son Hg^{2+} y HgI_4^{2-}.

14.I. La constante de formación del $Cu(EDTA)^{2-}$ es $6{,}3 \times 10^{18}$, y $E°$ vale + 0,339 V para la reacción $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$. A partir de esta información, hallar $E°$ para la reacción



$$CuY^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) + Y^{4-}$$

14.J. Basándose en la siguiente reacción, decir si el $H_2(g)$ es un reductor más o menos fuerte que la glucosa a pH 0,00.



$$E°' = -0{,}45\ V$$

14.K. Las células vivas convierten la energía procedente del Sol o de la combustión de los alimentos en moléculas de ATP (trifosfato de adenosina), rico en energía. La síntesis de ATP tiene un $\Delta G =$ + 34,5 kJ/mol. Esta energía se pone luego a disposición de las células, cuando el ATP se hidroliza a ADP (difosfato de adenosina). En los animales, el ATP se sintetiza cuando pasan protones a través de la membrana de mitocondrias por mediación de un enzima complejo.[8] Dos factores explican el paso de protones a las mitocondrias (ver la figura de la página 308): (1) La concentración de H^+ es mayor fuera de las mitocondrias que dentro, porque los protones son *bombeados* fuera de las mitocondrias por enzimas que intervienen en la oxidación de las moléculas de alimento. (2) El interior de las mitocondrias está cargado negativamente respecto del exterior.

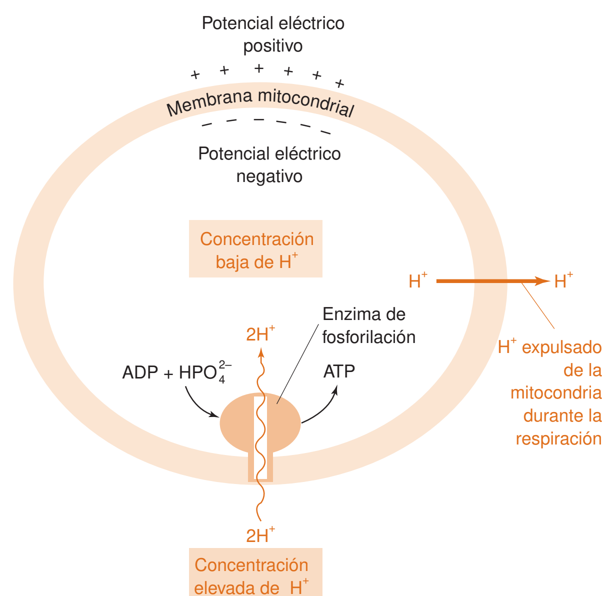
a) La síntesis de una molécula de ATP requiere que pasen dos protones por mediación del enzima de fosforiliación. La diferencia de energía libre cuando una molécula pasa de una región de actividad alta a otra de actividad baja viene dada por la ecuación

$$\Delta G = -RT \ln \frac{\mathcal{A}_{\text{alta}}}{\mathcal{A}_{\text{baja}}}$$

¿Qué diferencia de pH debe existir (a 298 K) si se requiere el paso de dos protones para sintetizar una molécula de ATP?

b) Estas diferencias de pH no se han observado en las mitocondrias. ¿Qué diferencia de potencial eléctrico debe existir entre el interior y el exterior de las mitocondrias para que el paso de dos protones suministre la energía necesaria para sintetizar ATP? Para responder a esta cuestión, despreciar cualquier contribución de la diferencia de pH.

c) Se cree que la energía para la síntesis del ATP la suministran *tanto* la diferencia de pH *como* el potencial eléctrico. Si la diferencia de pH es de 1,00 unidad, ¿cuál es valor de la diferencia de potencial?



Problemas

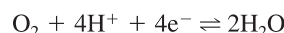
Conceptos básicos

14.1. Explicar la diferencia entre carga eléctrica (q, culombios), corriente eléctrica (I, amperios) y potencial eléctrico (E, voltios).

14.2. ***a)*** ¿Cuántos electrones hay en un culombio?

b) ¿Cuántos culombios hay en un mol de carga?

14.3. La velocidad basal de consumo de O_2 de una persona de 70 kg es aproximadamente 16 mol de O_2 diarios. Este O_2 oxida los alimentos, y se reduce a H_2O, suministrando así energía al organismo:



$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$$

a) ¿A qué corriente (en amperios, = C/s) corresponde esta velocidad de respiración? (La corriente se define como la corriente de electrones del alimento al O_2.)

b) Comparar la respuesta hallada en ***a*** con la corriente utilizada por un frigorífico que consume $5{,}00 \times 10^2$ W a 115 V. Recordar que potencia (en vatios) = trabajo/s $= E \times I$.

c) Cuando los electrones fluyen del dinucleótido nicotinamida de adenina (NADH) al O_2 experimentan una caída de potencial de 1,1 V. ¿Qué potencia de salida (en vatios) tiene la persona en cuestión?

14.4. Se conecta una batería de 6,00 V a una resistencia de 2,00 kΩ.

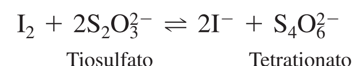
a) ¿Cuántos electrones circulan por segundo a través del circuito?

b) ¿Cuántos julios produce cada electrón?

c) Si el circuito funciona durante 30,0 min, ¿cuántos moles de electrones pasan a través de la resistencia?

d) ¿Qué voltaje tendría que generar la batería para suministrar una potencia de $1{,}00 \times 10^2$ W?

14.5. Dada la reacción



$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Tiosulfato   Tetrationato

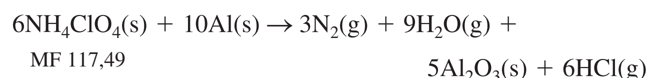
a) Identificar el agente oxidante en el lado izquierdo de la reacción, y escribir una reacción de oxidación ajustada.

b) Identificar el agente reductor en el lado izquierdo de la reacción, y escribir una reacción de reducción ajustada.

c) ¿Cuántos culombios de carga pasan del reductor al oxidante cuando reacciona 1,00 g de tiosulfato?

d) Si la velocidad de la reacción es de 1,00 g de tiosulfato consumidos por minuto, ¿qué corriente (en amperios) circula del reductor al oxidante?

14.6. Los cohetes de la cápsula de una nave espacial obtienen su potencia de reactivos sólidos:



$$6NH_4ClO_4(s) + 10Al(s) \rightarrow 3N_2(g) + 9H_2O(g) + 5Al_2O_3(s) + 6HCl(g)$$

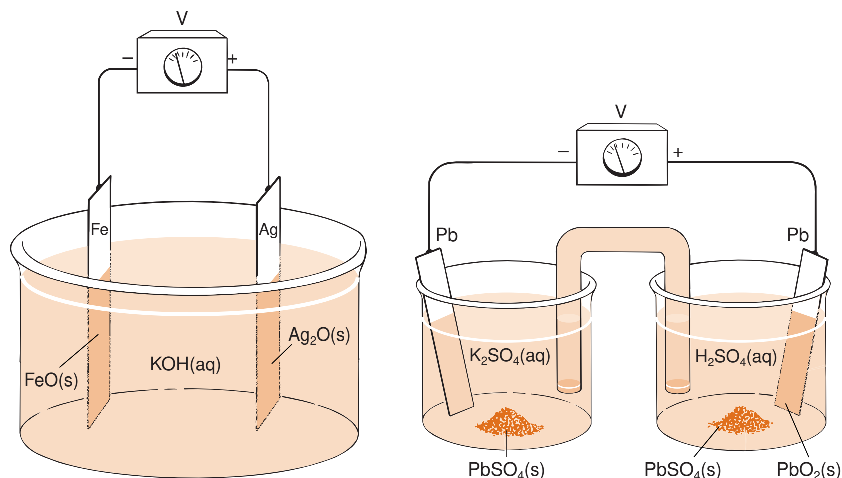
MF 117,49

a) Hallar el número de oxidación de los elementos N, Cl y Al en los reactivos y en los productos. ¿Qué reactivos actúan como oxidantes y qué reactivos actúan como reductores?

b) El calor de reacción es de −93,34 kJ por cada 10 moles de aluminio consumido. Expresar esto como calor liberado por gramo de reactivos totales.

Células galvánicas

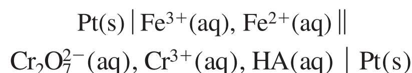
14.7. Explicar cómo utilizan las células galvánicas una reacción espontánea para producir energía.



Célula galvánica del problema 14.8.

14.8. Escribir una notación de rayas para describir las células de la figura adjunta. Escribir una reacción de oxidación para el electrodo de la izquierda, y una reacción de reducción para el de la derecha

14.9. ***a***) Trazar una esquema de la siguiente reacción, mostrando la localización de cada especie



$$\mathrm{Pt(s)\,|\,Fe^{3+}(aq),\ Fe^{2+}(aq)\,\|}$$
$$\mathrm{Cr_2O_7^{2-}(aq),\ Cr^{3+}(aq),\ HA(aq)\ |\ Pt(s)}$$

b) Escribir una oxidación de la semicélula de la izquierda y una reducción para la de la derecha.

c) Escribir la ecuación ajustada para la reacción neta de la célula.

14.10. Una pila ligera recargable usa la siguiente célula:



$$\mathrm{Zn(s)\,|\,ZnCl_2(aq)\,\|\,Cl^-(aq)\,|\,Cl_2(l)\,|\,C(s)}$$

a) Escribir una oxidación para la semicélula de la izquierda y una reducción para la de la derecha.

b) Si la batería suministra una corriente constante de $1{,}00 \times 10^3$ durante 1,00 h, ¿cuántos kg de Cl_2 se consumirán?

14.11. ***a***) Al suelo oceánico, cerca del área continental, llega materia orgánica, cuya composición se puede aproximar a la fórmula empírica CH_2O, a un ritmo de 2 a 10 mol de carbono por metro cuadrado y año. La reacción neta de la célula que aparece al principio de este capítulo es $CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$. Escribir las semirreacciones ajustadas de esta reacción neta.

b) Si se consume completamente la materia orgánica, ¿cuántos culombios de carga pasarían durante 1 año a través de una célula cuyos electrodos ocuparan 1 metro cuadrado? ¿Qué corriente eléctrica constante (C/s) representan?

c) Si la corriente circula bajo un potencial de 0,3 V, ¿qué potencia se generaría?

d) Escribir las dos reacciones electrónicas, y explicar por qué una es diferente de la respuesta dada en **a**.

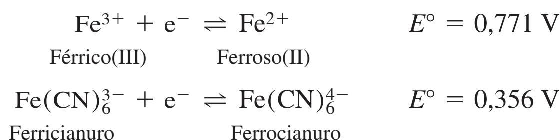
Potenciales estándar

14.12. ¿Qué agente oxidante es más enérgico en condiciones estándar (es decir, para actividades = 1): HNO_2, Se, UO_2^{2+}, Cl_2, H_2SO_3 o MnO_2?

14.13. Usando el principio de Le Châtelier y las semirreacciones que figuran en el apéndice H, decir qué agentes oxidantes, entre los que se indican, serán más enérgicos a pH bajos. ¿Cuál se mantiene invariable, y cuál disminuye?

Cl_2	$Cr_2O_7^{2-}$	Fe^{3+}	MnO_4^-	IO_3^-
Cloro	Dicromato	Hierro(III)	Permanganato	Yodato

14.14. ***a***) En presencia de iones cianuro, el potencial de reducción del Fe(III) disminuye de 0,771 a 0,356 V.



$$\underset{\text{Férrico(III)}}{Fe^{3+}} + e^- \rightleftharpoons \underset{\text{Ferroso(II)}}{Fe^{2+}} \qquad E^\circ = 0{,}771\ \mathrm{V}$$

$$\underset{\text{Ferricianuro}}{Fe(CN)_6^{3-}} + e^- \rightleftharpoons \underset{\text{Ferrocianuro}}{Fe(CN)_6^{4-}} \qquad E^\circ = 0{,}356\ \mathrm{V}$$

¿Qué ion se estabiliza más al formar complejo con CN^-, el Fe^{3+} o el Fe^{2+}?

b) Usando el apéndice H, responder a la misma pregunta si el ligando es fenantrolina en lugar de cianuro.



Fenantrolina

Ecuación de Nernst

14.15. ¿Qué diferencia existe entre E y E° en una reacción redox? ¿Qué magnitud se hace igual a cero cuando la célula completa alcanza el equilibrio?

14.16. ***a***) Usando la ecuación de Nernst, escribir la reacción espontánea que tiene lugar en la célula de la demostración 14.1.

b) Si se usasen los dedos como puente salino en la demostración 14.1, ¿qué ion pasaría a nuestro cuerpo, Cu^{2+} o Zn^{2+}?

14.17. Dada la semirreacción

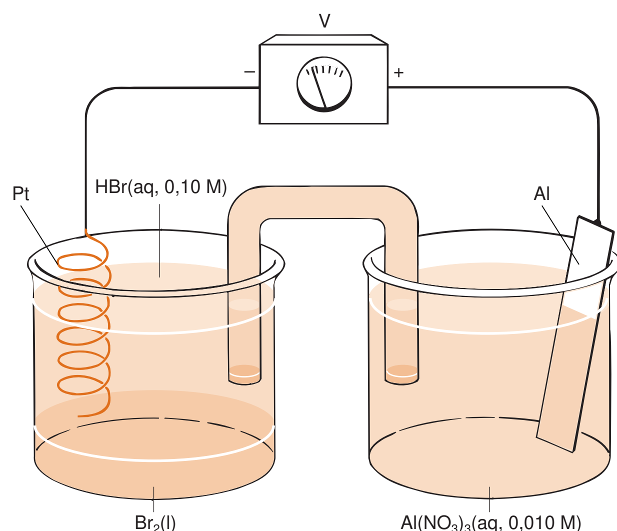


$$As(s) + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons \underset{\text{Arsina}}{AsH_3(g)} \qquad E^\circ = -0{,}238\ \mathrm{V}$$

a) Escribir la ecuación de Nernst de esta semirreacción.

b) Hallar E (no E°) cuando el pH = 3,00 y P_{AsH_3} = 1,00 mbar.

14.18. ***a*)** Escribir la notación de rayas de la célula contigua.



***b*)** Calcular el voltaje de la célula (*E*, no *E*º), y decir el sentido en que circularán los electrones a través del potenciómetro. Escribir la reacción espontánea de la célula.

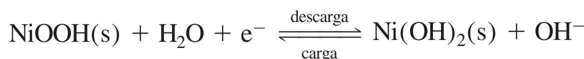
***c*)** La semicélula de la izquierda contiene 14,3 mL de Br_2(l) (densidad = 3,12 g/mL). El electrodo de aluminio pesa 12,0 g. ¿Qué reactivo es el limitante en esta reacción, el Br_2 o el Al (es limitante el que se consume antes)?

***d*)** Si la célula funciona en condiciones en que prácticamente produce un voltaje constante de 1,50 V, ¿qué trabajo se habrá producido después de consumirse 0,231 mL de Br_2(l)?

***e*)** Si se sustituye el potenciómetro por una resistencia de 1,20 kΩ, y el calor disipado por la resistencia de $1{,}00 \times 10^{-4}$ J/s, ¿a qué velocidad (gramos por segundo) se disuelve el Al(s)? (En esta cuestión el voltaje no es 1,50 V.)

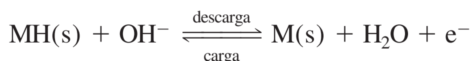
14.19. Una batería recargable níquel-hidruro metálico usada en ordenadores portátiles se basa en las siguientes reacciones:[9]

Cátodo



$$\text{NiOOH(s)} + H_2O + e^- \underset{\text{carga}}{\overset{\text{descarga}}{\rightleftharpoons}} \text{Ni(OH)}_2\text{(s)} + OH^-$$

Ánodo



$$\text{MH(s)} + OH^- \underset{\text{carga}}{\overset{\text{descarga}}{\rightleftharpoons}} \text{M(s)} + H_2O + e^-$$

El material anódico, MH, es un hidruro metálico de un metal de transición o una aleación de tierras raras. Explicar por qué el voltaje de esta célula permanece prácticamente constante durante todo su ciclo de descarga.

14.20. Suponer que la concentración tanto de NaF como de KCl en la siguiente célula es 0,10 M

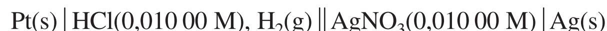


$$\text{Pb(s)} \mid \text{PbF}_2\text{(s)} \mid F^-\text{(aq)} \parallel Cl^-\text{(aq)} \mid \text{AgCl(s)} \mid \text{Ag(s)}$$

***a*)** Usando las semirreacciones $2\text{AgCl(s)} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Ag(s)} + 2Cl^-$ y $\text{PbF}_2\text{(s)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb(s)} + 2F^-$, calcular el voltaje de la célula

***b*)** Calcular el voltaje de la célula usando las reacciones $2Ag^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Ag(s)}$ y $Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb(s)}$. Para este apartado se necesitan los productos de solubilidad del AgCl y PbF_2.

14.21. Se construye la siguiente célula para medir el potencial estándar de reducción del par $Ag^+ \mid Ag$.

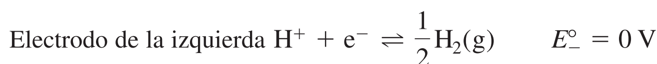


$$\text{Pt(s)} \mid \text{HCl(0,010 00 M)}, H_2\text{(g)} \parallel \text{AgNO}_3\text{(0,010 00 M)} \mid \text{Ag(s)}$$

La temperatura es de 25 °C (la condición estándar) y la presión atmosférica de 751,0 Torr. Dado que la presión de vapor de agua es 23,8 Torr a 25 °C, P_{H_2} en la célula vale 751,0 − 23,8 = 727,2 Torr. La ecuación de Nernst de la célula, incluyendo los coeficientes de actividad, se deduce como sigue:



Electrodo de la derecha $\quad Ag^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)} \qquad E^\circ_+ = E^\circ_{Ag^+|Ag}$



Electrodo de la izquierda $\quad H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2\text{(g)} \qquad E^\circ_- = 0\text{ V}$

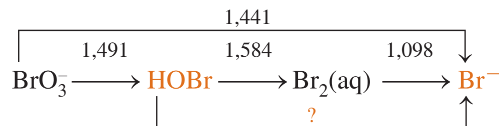
$$E_+ = E^\circ_{Ag^+|Ag} - 0{,}059\,16 \log\left(\frac{1}{[Ag^+]\gamma_{Ag^+}}\right)$$

$$E_- = 0 - 0{,}059\,16 \log\left(\frac{P_{H_2}^{1/2}}{[H^+]\gamma_{H^+}}\right)$$

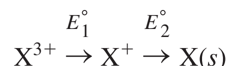
$$E = E_+ - E_- = E^\circ_{Ag^+|Ag} - 0{,}059\,16 \log\left(\frac{[H^+]\gamma_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}\,[Ag^+]\gamma_{Ag^+}}\right)$$

Si el voltaje medido de la célula es + 0,798 V, hallar $E^\circ_{Ag^+|Ag}$, usando los coeficientes de actividad de la tabla 8.1. Hay que asegurarse de que la P_{H_2} esté expresada en bares en el cociente de reacción.

14.22. Escribir una ecuación química ajustada (en medio ácido) para la reacción representada con el signo de interrogación en el diagrama que sigue.[10] Calcular el *E*° de la reacción.



14.23. ¿Qué relación existe entre E_1° y E_2°, si la especie X^+ se dismuta espontáneamente en X^{3+} y X(s), en condiciones estándar? Escribir una ecuación ajustada de la dismutación.



$$X^{3+} \xrightarrow{E_1^\circ} X^+ \xrightarrow{E_2^\circ} X(s)$$

14.24. *Sin despreciar actividades*, calcular el voltaje de la célula



$$\text{Ni(s)} \mid \text{NiSO}_4\text{(0,002 0 M)} \parallel \text{CuCl}_2\text{(0,003 0 M)} \mid \text{Cu(s)}$$

Por simplicidad, suponer que las sales están completamente disociadas. (Es una aproximación, porque no se puede despreciar la formación de pares iónicos.)

Relación entre E° y la constante de equilibrio

14.25. La variación de energía libre de la reacción $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO_2$ es $\Delta G^\circ = -257$ kJ por mol de CO a 298 K.

a) Hallar el E° de la reacción.

b) Hallar la constante de equilibrio de la reacción.

14.26. Calcular E^o, ΔG° y K de las siguientes reacciones:

a) $4Co^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons 4Co^{2+} + O_2(g) + 4H^+$

b) $Ag(S_2O_3)_2^{3-} + Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons Ag(s) + 2S_2O_3^{2-} + Fe(CN)_6^{3-}$

14.27. Una disolución contiene Ce^{3+} 0,100 M, Ce^{4+} $1,00 \times 10^{-4}$ M, Mn^{2+} $1,00 \times 10^{-4}$ M, MnO_4^- 0,100 M, y $HClO_4$ 1,00 M.

a) Escribir la reacción neta ajustada que ocurrirá entre estas especies.

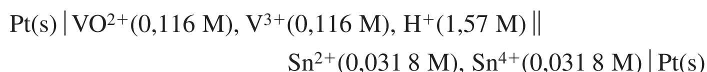
b) Calcular ΔG° y K de la reacción.

c) Calcular E en las condiciones dadas.

d) Calcular ΔG en las condiciones dadas.

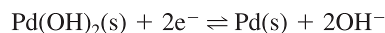
e) ¿A qué pH se encontrarán en equilibrio a 298 K las especies Ce^{4+}, Ce^{3+}, Mn^{2+} y MnO_4^- en las concentraciones dadas?

14.28. La célula siguiente tiene un E (no E^o) $= -0,289$ V. Escribir la reacción neta de la célula y calcular la constante de equilibrio. No usar los valores de E° del apéndice H para responder a esta cuestión.



$Pt(s) \mid VO^{2+}(0,116\ M), V^{3+}(0,116\ M), H^+(1,57\ M) \parallel Sn^{2+}(0,031\,8\ M), Sn^{4+}(0,031\,8\ M) \mid Pt(s)$

14.29. Calcular el potencial estándar de la semirreacción:

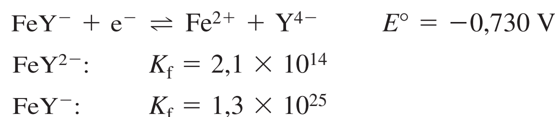


$$Pd(OH)_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pd(s) + 2OH^-$$

sabiendo que K_{ps} del $Pd(OH)_2$ es 3×10^{-28}, y que el potencial estándar de la reacción $Pd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pd(s)$ es 0,915 V.

14.30. A partir de los potenciales estándar de reducción del $Br_2(aq)$ y $Br_2(l)$, que se encuentran en el apéndice H, calcular la solubilidad del Br_2 en agua a 25 °C. Expresar el resultado en g/L.

14.31. A partir de los siguientes datos (donde Y es EDTA)



$FeY^- + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} + Y^{4-}$ $\quad E^\circ = -0,730$ V

FeY^{2-}: $\quad K_f = 2,1 \times 10^{14}$

FeY^-: $\quad K_f = 1,3 \times 10^{25}$

calcular el potencial estándar de la siguiente reacción



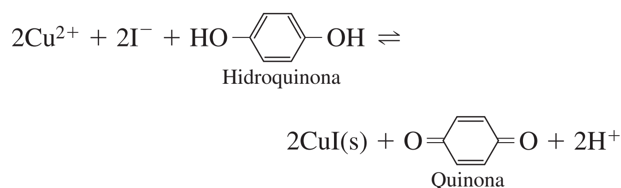
$$FeY^- + e^- \rightleftharpoons FeY^{2-}$$

14.32. La variación de E^o de una semirreacción para pequeños cambios de temperatura en las proximidades de 25 °C, se puede expresar mediante la ecuación

$$E^\circ(T) = E^\circ + \left(\frac{dE^\circ}{dT}\right)\Delta T$$

donde $E^o(T)$ es el potencial estándar de reducción a la temperatura T(ºC), y ΔT es $(T - 25)$. Para la reacción $Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$, $dE^o/dT = 0,533$ mV/K en las proximidades de 25 °C. Hallar E° para esta semirreacción a 50 °C.

14.33. Este problema tiene alguna dificultad. Calcular E^o, ΔG° y K de la reacción

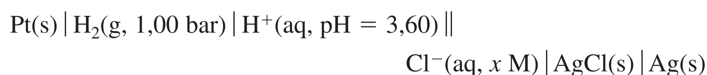


que es la suma de *tres* semirreacciones que se encuentran en el apéndice H. Usar ΔG° $(= -nFE^o)$ de las semirreacciones para calcular ΔG° de la reacción neta. Advertir que si se invierte el sentido de la reacción, hay que cambiar también el signo de ΔG^o.

Aplicación de las células como sondas

14.34. Usando la célula de la figura 14.8 como ejemplo, explicar qué quiere decir cuando se afirma que hay equilibrio *dentro* de cada semicélula, pero no necesariamente *entre* las semicélulas.

14.35. Se pretende usar una célula semejante a la de la figura 14.8 como sonda para hallar la concentración de Cl^-. La célula es

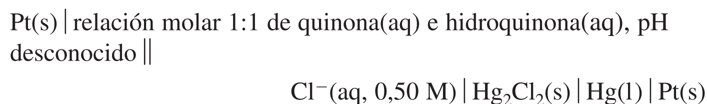


$Pt(s) \mid H_2(g,\ 1,00\ bar) \mid H^+(aq,\ pH = 3,60) \parallel Cl^-(aq,\ x\ M) \mid AgCl(s) \mid Ag(s)$

a) Escribir las reacciones de cada semicélula, la reacción neta ajustada de la célula y la ecuación de Nernst para la reacción neta.

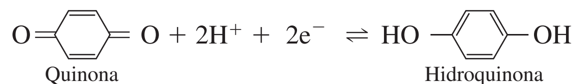
b) Dado un voltaje medido de 0,485 V, hallar $[Cl^-]$ en el compartimiento de la derecha.

14.36. El electrodo de quinhidrona se introdujo en 1921 como una forma de medir el pH.[11]



Pt(s) | relación molar 1:1 de quinona(aq) e hidroquinona(aq), pH desconocido ‖ $Cl^-(aq,\ 0,50\ M) \mid Hg_2Cl_2(s) \mid Hg(l) \mid Pt(s)$

La disolución de la que se quiere medir el pH se coloca en la semicélula de la izquierda, que además contiene quinona e hidroquinona en relación molar 1:1. La semicélula es



a) Escribir la reacción de la semicélula de la derecha, y de toda la célula. Escribir la ecuación de Nernst para toda la célula.

b) Despreciando actividades y usando la relación pH $= -\log [H^+]$, la ecuación de Nernst se puede transformar en la forma E(célula) $=$ A + (B · pH), donde A y B son constantes. Hallar los valores numéricos de A y B a 25 °C.

c) Si el pH fuera 4,50, ¿en qué sentido circularían los electrones por el potenciómetro?

14.37. El voltaje de la siguiente célula es 0,490 V. Hallar K_b de la base orgánica RNH_2



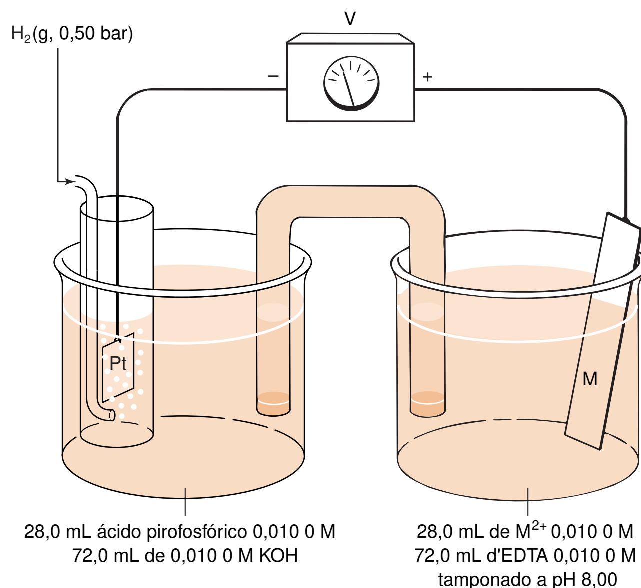
$Pt(s) \mid H_2(1,00\ bar) \mid RNH_2(aq,\ 0,10\ M),\ RNH_3^+Cl^-(aq,\ 0,050\ M) \parallel S.H.E.$

14.38. El voltaje de la célula representada en la figura es −0,246 V. La semicélula de la derecha contiene el ion metálico M^{2+}, cuyo potencial estándar de reducción es −0,266 V.

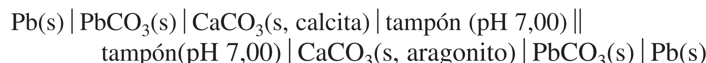


$$M^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons M(s) \qquad E^\circ = -0{,}266\ V$$

Calcular la K_f del complejo M-EDTA.



14.39. Se construye la siguiente célula para determinar la diferencia de K_{ps} entre las dos formas de $CaCO_3$ (s) que se presentan en la naturaleza, llamadas *calcita* y *aragonito*.[12]



Pb(s) | $PbCO_3$(s) | $CaCO_3$(s, calcita) | tampón (pH 7,00) ||
tampón(pH 7,00) | $CaCO_3$(s, aragonito) | $PbCO_3$(s) | Pb(s)

Los dos compartimientos de la célula contienen $PbCO_3$ (K_{ps} = 7,4 × 10^{-14}), junto con calcita en un compartimiento, y con aragonito, en el otro. Ambas formas tienen un $K_{ps} \approx 5 \times 10^{-9}$. Las dos células contienen un tampón inerte a pH 7,00, y la célula está completamente protegida de la contaminación del CO_2 atmosférico. El voltaje medido de la célula es −1,8 V. Hallar la relación de los productos de solubilidad de la calcita y el aragonito.

$$\frac{K_{ps}\ \text{(de la calcita)}}{K_{ps}\ \text{(del aragonito)}} = ?$$

14.40. *Tener presente los coeficientes de actividad en este problema.* A partir del voltaje de la siguiente célula, que es 0,512 V, calcular el K_{ps} del $Cu(IO_3)_2$.



Ni(s) | $NiSO_4$(0,002 5 M) ||



KIO_3(0,10 M) | $Cu(IO_3)_2$(s) | Cu(s)

Los bioquímicos usan $E^{\circ\prime}$

14.41. Explicar qué significa $E^{\circ\prime}$, y por qué prefieren su uso los bioquímicos.

14.42. Dada la reacción $C_2H_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons C_2H_4(g)$.

a) Escribir la ecuación de Nernst de esta semirreacción, usando el valor E° del apéndice H.

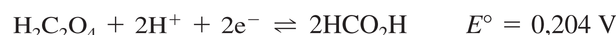
b) Transformar la ecuación de Nernst en esta otra forma

$$E = E^\circ + \text{otros términos} - \frac{0{,}059\ 16}{2}\log\left(\frac{P_{C_2H_4}}{P_{C_2H_2}}\right)$$

c) La cantidad (E° + otros términos) es $E^{\circ\prime}$. Calcular $E^{\circ\prime}$ a pH 7,00.

14.43. Calcular el $E^{\circ\prime}$ de la reacción $(CN)_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\ HCN\ (aq)$.

14.44. Calcular el $E^{\circ\prime}$ de la reacción



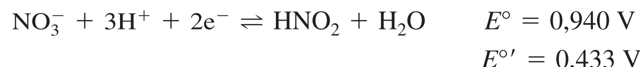
$$H_2C_2O_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HCO_2H \qquad E^\circ = 0{,}204\ V$$

14.45. Suponer que HOx es un ácido monoprótico de constante de disociación 1,4 × 10^{-5}, y H_2Red^- es un ácido diprótico cuyas constantes de disociación son 3,6 × 10^{-4} y 8,1 × 10^{-8}. Calcular E° de la reacción



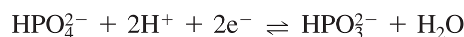
$$HOx + e^- \rightleftharpoons H_2Red^- \qquad E^{\circ\prime} = 0.062\ V$$

14.46. A partir de los siguientes datos, hallar K_a del ácido nitroso, HNO_2.



$$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O \qquad E^\circ = 0{,}940\ V$$
$$E^{\circ\prime} = 0{,}433\ V$$

14.47. Usando la reacción:



$$HPO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HPO_3^{2-} + H_2O \qquad E^\circ = -0{,}234\ V$$

y las constantes de disociación ácida del apéndice G, calcular E° de la reacción



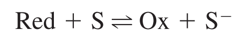
$$H_2PO_4^- + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HPO_3^{2-} + H_2O$$

14.48. Para resolver este problema se requiere conocer la ley de Beer, que se explica en el capítulo 18. La forma oxidada (Ox) de una flavoproteína, que actúa como agente oxidante captando un electrón, tiene una absortividad molar (ε) de 1,12 × 10^4 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ a 457 nm, a pH 7,00. La forma reducida (Red), tiene una absortividad molar ε = 3,82 × 10^3 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ a 457 nm, a pH 7,00.



$$H_2PO_4^- + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HPO_3^{2-} + H_2O$$

El sustrato (S) es la molécula reducida por la proteína.



$$Red + S \rightleftharpoons Ox + S^-$$

Ambas formas, S y S^-, son incoloras. Se preparó una disolución a pH 7,00 mezclando suficiente cantidad de proteína más sustrato (Red + S), de forma que las concentraciones iniciales tanto de Red como de S fuera 5,70 × 10^{-5} M. La absorbancia medida en una celda de 1,00 cm a 457 nm fue 0,500,

a) Calcular las concentraciones de Ox y Red a partir del dato de absorbancia.

b) Calcular las concentraciones de S y S^-.

c) Calcular el valor de $E^{\circ\prime}$ de la reacción $S + e^- \rightleftharpoons S^-$.

Prácticas de laboratorio

B. A. Balko y P. G. Tratnyek, «A Discovery-Based Experiment Illustrating How Iron Metal Is Used to Remediate Contaminated Groundwater», *J. Chem. Ed.*, **2001**, *78*, 1661.

Electrodos y potenciometría

15

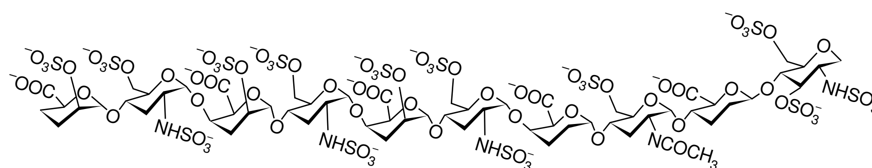
Un sensor de heparina



Mastocito (leucocito que no circula) con numerosos gránulos oscuros que contienen moléculas de regulación, como la heparina. («Mi» señala dos formaciones características de la superficie de la célula, las microvellosidades y los microplegamientos.) [Tomado de R. G. KESSEL y R. H. KARDON, *Tissues and Organs* (San Francisco: W. H. Freeman and Company, 1978), p. 14; D. LAGUNOFF, *J. Invest. Dermatol.*, **1972**, *58*, 296.]

La coagulación de la sangre debe regularse con precisión en el cuerpo humano para reducir al máximo las *hemorragias* (sangrado) en caso de heridas o de *trombosis* (coagulación incontrolada) en los tejidos sanos. El proceso de coagulación es de gran complejidad, y está regulado por numerosas sustancias, entre las que se encuentra la heparina, que es una molécula con múltiples cargas negativas, segregada por los mastocitos situados junto a las paredes de los vasos sanguíneos.

La concentración de heparina, que se administra durante una intervención quirúrgica para que la sangre no coagule, se debe vigilar continuamente para evitar pérdidas incontroladas de sangre. Hasta hace poco tiempo el único control que se podía hacer se basaba en la medida del tiempo de coagulación; no existía un método de determinación directo y rápido para determinar la concentración de heparina en la sangre. Ante esa necesidad, se diseñó un electrodo selectivo para responder a la heparina en tiempo real durante una intervención quirúrgica. En este capítulo estudiamos los fundamentos del funcionamiento de electrodos que responden selectivamente a determinados analitos.



Estructura parcial de la molécula de heparina, donde se pueden observar sustituyentes cargados negativamente. La heparina pertenece al grupo de moléculas conocidas como proteoglicanos, que contienen, aproximadamente, un 95% de polisacáridos (azúcares) y un 5% de proteínas. [Estructura de R. SASISEKHARAN, Massachusetts Institute of Technology. Véase S. BORMAN, «Polysaccharide Sequencing Is Coming of Age», *Chem. Eng. News* 25 September 2000, p. 50.]

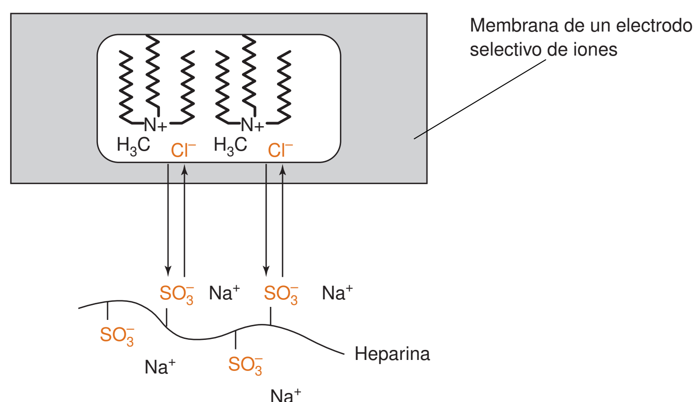
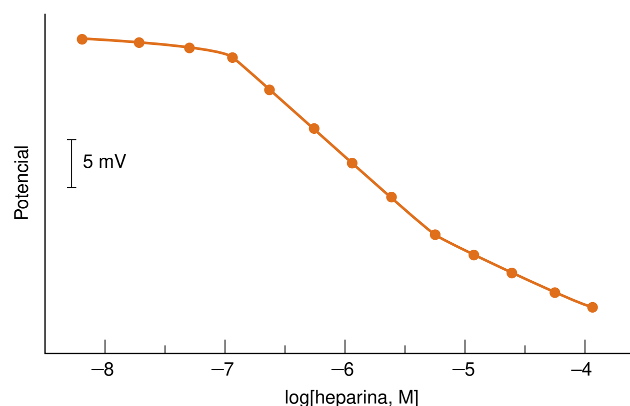


Diagrama esquemático del intercambio iónico entre heparina cargada negativamente y iones Cl^- asociados a iones de tetraalquilamonio disueltos en la membrana de un electrodo selectivo de iones. [S.-C. MA, V. C. YANG y M. E. MEYERHOFF, «Heparin-Responsive Electrochemical Sensor», *Anal. Chem.*, **1992**, *64*, 694; S.-C. MA, V. C. YANG, B. FU y M. E. MEYERHOFF, «Electrochemical Sensor for Heparin: Further Characterization and Bioanalytical Applications», *Anal. Chem.*, **1993**, *65*, 2078.]



Respuesta de un electrodo de heparina. [Extraído de S. MATHISON y E. BAKKER, «Renewable pH Cross-Sensitive Potentiometric Heparin Sensors with Incorporated Electrically Charged H^+ Ionophores», *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 4614.]

Algunos químicos han sabido diseñar electrodos que responden selectivamente a determinados analitos, que se encuentran en disolución o en fase gaseosa. Un electrodo selectivo típico tiene un tamaño aproximado de un bolígrafo. En realidad se han descubierto transistores de efecto de campo, sensibles a determinados iones, que tienen un tamaño de sólo unos centenares de micras, y que pueden introducirse en los vasos sanguíneos. El uso de estos electrodos para medir voltajes y suministrar así información química se llama **potenciometría**.

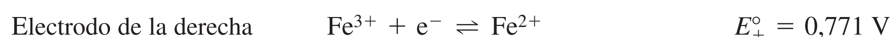
En el caso más simple, el analito es una *especie electroactiva* que forma parte de una célula galvánica. Una **especie electroactiva** es una especie que puede ceder o aceptar electrones en un electrodo. Podemos convertir una disolución problema en una semicélula introduciendo en su seno un electrodo, como un hilo de platino, para transferir electrones a o desde un analito. Puesto que el electrodo responde al analito, el electrodo se llama **electrodo indicador**. Conectamos después esta semicélula a una segunda semicélula a través de un puente salino. La segunda semicélula tiene una composición fija, y por tanto tiene un potencial constante. Puesto que su potencial es constante, la segunda semicélula se llama **electrodo de referencia**. El voltaje de la célula es la diferencia entre el potencial variable de la semicélula del analito y el potencial constante del electrodo de referencia.

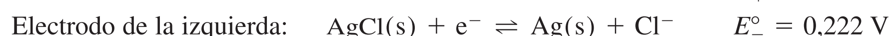
Electrodo indicador: responde a la actividad del analito.
Electrodo de referencia: mantiene un potencial (de referencia) constante.

15.1 Electrodos de referencia

Supongamos que tenemos una disolución en la cual queremos medir las cantidades relativas de Fe^{3+} y Fe^{2+}. Se puede hacer que esta disolución forme parte de una célula galvánica insertando un alambre de platino y conectando esta semicélula a una semicélula de potencial constante a través de un puente salino, como se muestra en la figura 15.1.

Las dos semirreacciones (escritas como *reducciones*) se pueden escribir como sigue:


Electrodo de la derecha $\quad Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E^\circ_+ = 0{,}771\ \text{V}$


Electrodo de la izquierda: $\quad AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^- \qquad E^\circ_- = 0{,}222\ \text{V}$

Los potenciales de los electrodos son

$$E_+ = 0{,}771 - 0{,}059\,16 \log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right)$$

$$E_- = 0{,}222 - 0{,}059\,16 \log[Cl^-]$$

E_+ es el potencial del electrodo unido a la entrada positiva del potenciómetro.

E_- es el potencial del electrodo unido a la entrada negativa del potenciómetro.

y el voltaje de la célula es la diferencia $E_+ - E_-$:

$$E = \left\{0{,}771 - 0{,}059\,16 \log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right)\right\} - \{0{,}222 - 0{,}059\,16 \log[Cl^-]\}$$

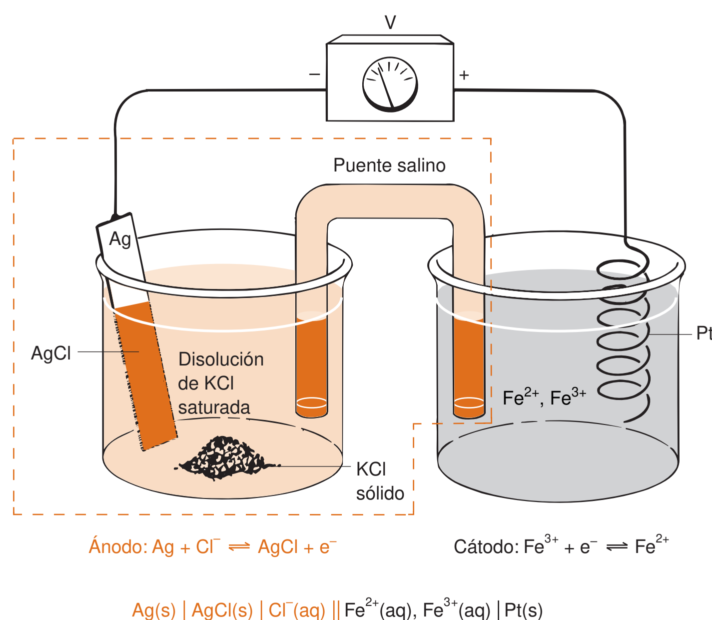


Figura 15.1 Célula galvánica que se puede usar para medir el cociente $[Fe^{2+}]$ / $[Fe^{3+}]$ de la semicélula de la derecha. El hilo de Pt es el *electrodo indicador*, y el conjunto de la semicélula de la izquierda más el puente salino (es decir, todo lo que está dentro de cuadro de trazos) se puede considerar un *electrodo de referencia*.

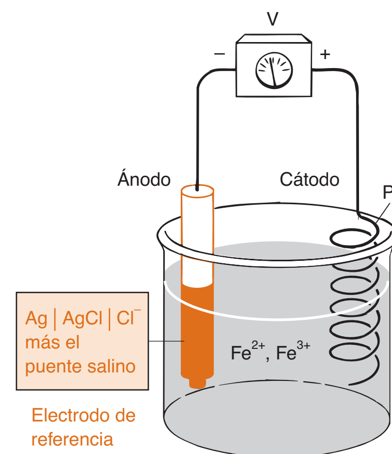


Figura 15.2 Otra visión de la figura 15.1. El contenido del cuadro de trazos de la figura 15.1 aparece aquí como un electrodo de referencia sumergido en la disolución del analito.

En realidad, el voltaje nos indica el cociente de actividades, $\mathcal{A}_{Fe^{2+}}/\mathcal{A}_{Fe^{3+}}$. Sin embargo, de ordinario no se tienen en cuenta los coeficientes de actividad y se escribe la ecuación de Nernst con concentraciones, en lugar de actividades.

La concentración de Cl^- de la semicélula de la izquierda es constante, fijada por la solubilidad del KCl, con el cual está saturada la disolución. Por tanto, el voltaje varía sólo cuando varía el cociente $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$.

La semicélula de la izquierda de la figura 15.1 se puede considerar un *electrodo de referencia.* Podemos imaginar que la parte de la célula y el puente salino enmarcados con una línea de trazos constituyen un todo que se sumerge en la disolución del analito, como se muestra en la figura 15.2. El hilo de Pt es el electrodo indicador que responde al cociente $[Fe^{3+}]/[Fe^{2}]$. El electrodo de referencia completa la reacción redox, y da un *potencial constante* al lado izquierdo del potenciómetro. Los cambios en el voltaje de la célula se deben a cambios del cociente $[Fe^{3+}]/[Fe^{2}]$.

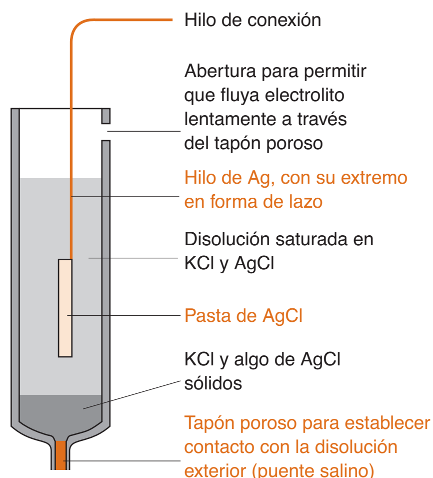


Figura 15.3 Electrodo de referencia de plata-cloruro de plata.

Electrodo de referencia de plata-cloruro de plata[1]

El electrodo de referencia que hay dentro de la línea de trazos de la figura 15.1 se llama **electrodo de plata-cloruro de plata**. La figura 15.3 muestra cómo se convierte la semicélula de la figura 15.1 en un tubito que se puede introducir en la disolución del analito como se ve en la figura 15.2.

El potencial estándar de reducción del par AgCl | Ag es +0,222 V a 25 °C, que sería el potencial de un electrodo de plata-cloruro de plata si la actividad de cloruro fuera uno. Pero la actividad del $\mathcal{A}_{Cl^-}$ en una disolución saturada de KCl a 25 °C no es uno, de modo que el potencial del electrodo de la figura 15.3 resulta ser + 0,197 V respecto al electrodo estándar de hidrógeno a 25 °C.



$$\textit{Electrodo Ag}|\textit{AgCl:}\quad AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^- \qquad E^\circ = +0{,}222\ V$$

$$E(\text{saturado en KCl}) = +0{,}197\ V$$

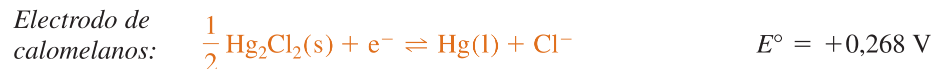


Figura 15.4 Electrodo de referencia de doble unión. El electrodo interior es igual al electrodo de la figura 15.3. La disolución en el compartimiento exterior es compatible con la disolución del analito. Por ejemplo, si se desea que el Cl^- no entre en contacto con el analito, se puede llenar el electrodo exterior con disolución de KNO_3. Como las disoluciones de electrolito de los electrodos interior y exterior se mezclan lentamente, el electrodo exterior se debe llenar de vez en cuando con nueva disolución de KNO_3. [Cortesía de Fisher Scientific, Pittsburgh, PA.]

La figura 15.4 muestra un electrodo de doble unión que minimiza el contacto de la disolución del analito y la disolución de KCl del electrodo. El electrodo tiene el inconveniente que la ventana porosa se puede obstruir, causando respuestas eléctricas lentas e inestables. Existen otros diseños que fuerzan a que fluya algo de disolución a través de la unión electrodo-analito antes de hacer la medida.

Electrodo de calomelanos

El **electrodo de calomelanos** que se representa en la figura 15.5 se basa en la siguiente reacción



$$\textit{Electrodo de calomelanos:}\quad \frac{1}{2}\underset{\text{Cloruro de mercurio(I) (calomelanos)}}{Hg_2Cl_2(s)} + e^- \rightleftharpoons Hg(l) + Cl^- \qquad E^\circ = +0{,}268\ V$$

$$E(\text{saturado en KCl}) = +0{,}241\ V$$

El potencial estándar ($E°$) de esta reacción es + 0,268 V. Si se satura la célula en KCl a 25 °C, la actividad del Cl^- es tal que el potencial es + 0,241 V. Un electrodo de calomelanos saturado en KCl se suele llamar **electrodo de calomelanos saturado**. Frecuentemente se le designa de forma abreviada como **S.C.E**. La ventaja de usar una disolución saturada de KCl es que la concentración de Cl^- no varía si se evapora algo del líquido.

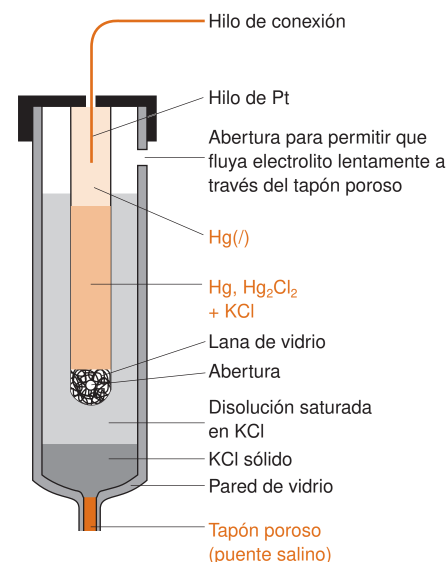
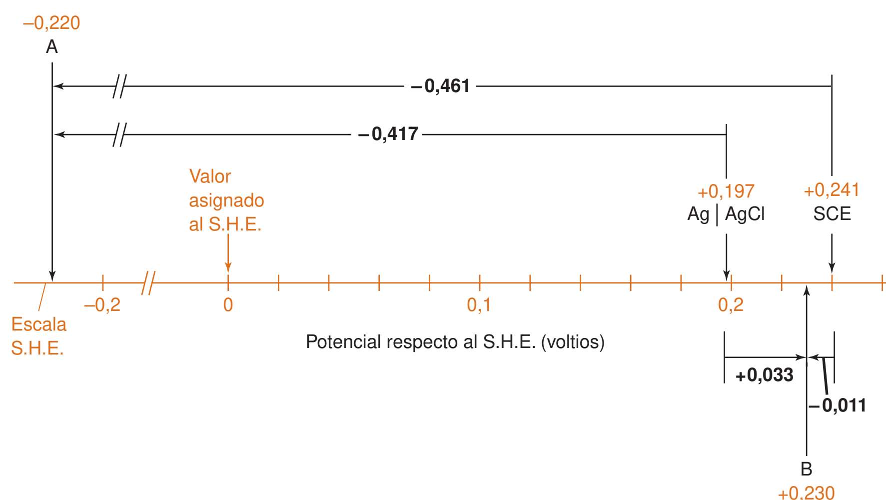


Figura 15.5 Electrodo de calomelanos saturado (S.C.E.).

Conversiones de voltaje entre diferentes escalas de referencia

Si un electrodo tiene un potencial de −0,461 V respecto al electrodo de calomelanos, ¿cuál es su potencial respecto a un electrodo de plata-cloruro de plata? ¿Cuál es respecto al electrodo estándar de hidrógeno?

Para responder a estas preguntas, basta mirar la siguiente escala que muestra las posiciones del electrodo de calomelanos y de plata-cloruro de plata en relación con el electrodo estándar de hidrógeno:



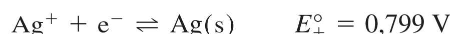
Se puede ver que el punto A, que se encuentra a −0,461 V respecto al S.C.E., está a −0,417 V respecto al electrodo de plata-cloruro de plata y a −0,220 V del de S.H.E. El punto B, cuyo potencial es +0,033 V respecto al potencial del electrodo de plata-cloruro de plata, se encuentra a −0,011 V del electrodo de calomelanos, y a +0,230 V del electrodo de S.H.E. Si se tiene presente este diagrama, se puede convertir cualquier potencial de una escala a otra.

15.2 Electrodos indicadores

En este capítulo se estudian dos grandes grupos de electrodos indicadores. Los *electrodos metálicos* descritos en esta sección generan un potencial eléctrico en respuesta a una reacción redox que tiene lugar en una superficie metálica. Los *electrodos selectivos de iones*, que se explican después, no se basan en reacciones redox. A diferencia de los metálicos, estos electrodos generan un potencial eléctrico por migración selectiva de un ion determinado a través de una membrana.

La mayoría de los electrodos indicadores metálicos corrientes se construyen con platino, que es un metal relativamente *inerte,* es decir que no participa en casi ninguna reacción química. Su misión simplemente es transportar electrones desde o hacia una especie presente en la disolución. El electrodo de oro es aún más inerte que el de platino. Se usan varios tipos de carbón como electrodos indicadores, porque la velocidad de muchas reacciones redox son rápidas en la superficie del carbón. Un electrodo metálico funciona mejor cuando su superficie es grande y limpia. Para limpiar una superficie metálica, de ordinario basta sumergirla unos instantes en ácido nítrico 8 M, y lavarla luego con agua.

La figura 15.6 muestra cómo se debe usar un electrodo de plata junto con otro de calomelanos para medir la concentración de Ag^+.[2] La reacción del electrodo de plata es



$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E_+^\circ = 0{,}799\ V$$

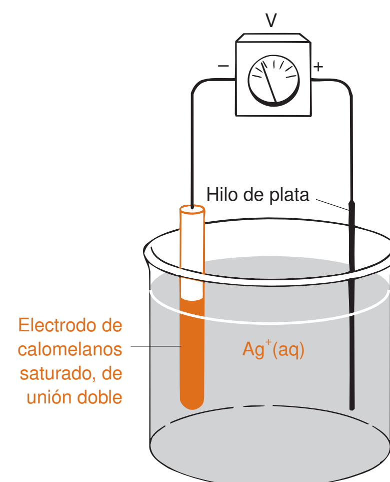
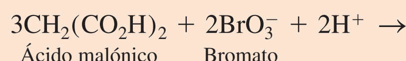


Figura 15.6 Medida de la concentración de Ag^+ de una disolución mediante un electrodo de plata y un electrodo de calomelanos. El electrodo de calomelanos tiene una unión doble, como la de la figura 15.4. El compartimiento exterior del electrodo está lleno de KNO_3, de modo que no existe contacto directo entre la disolución de KCl del compartimiento interior y Ag^+ del vaso.

Demostración 15.1 Potenciometría aplicada a una reacción oscilante

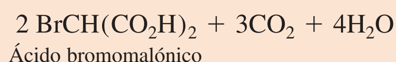
Los principios de la potenciometría se pueden ilustrar de una manera muy llamativa aplicándola a *reacciones oscilantes*, que son reacciones en las que las concentraciones de varias especies oscilan entre valores altos y bajos, en lugar de acercarse monótonamente a los valores de equilibrio. A pesar de este comportamiento oscilante, la energía libre del sistema disminuye a lo largo de toda la reacción.[4]

Un ejemplo interesante de una de estas reacciones es la llamada reacción de Belousov-Zhabotinskii:



$$3CH_2(CO_2H)_2 + 2BrO_3^- + 2H^+ \rightarrow$$

Ácido malónico   Bromato



$$2\,BrCH(CO_2H)_2 + 3CO_2 + 4H_2O$$

Ácido bromomalónico

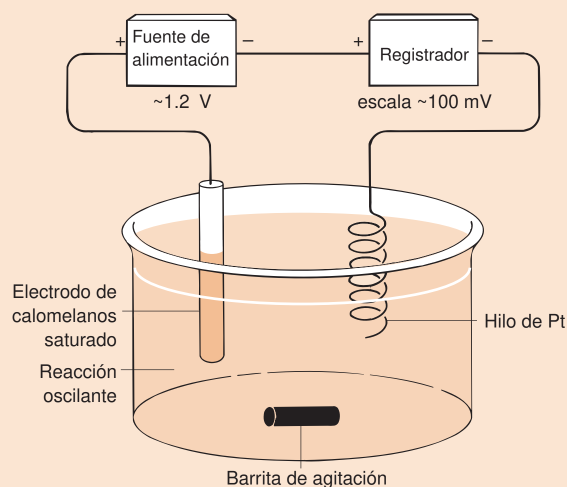
Durante esta reacción de oxidación del ácido malónico por bromato, catalizada por cerio, el cociente $[Ce^{3+}]/[Ce^{4+}]$ oscila de 10 a 100 veces.[5] Cuando la concentración de Ce^{4+} es alta, la disolución es amarilla, y cuando predomina el Ce^{3+}, incolora. Cuando se utilizan indicadores redox (apartado 16.2), esta reacción oscila a través de una secuencia de colores.[6]

La oscilación entre amarillo e incoloro se puede observar en un vaso de 300 mL con las siguientes disoluciones:

160 mL de H_2SO_4 1,5 M
40 mL de ácido malónico 2 M
30 mL de $NaBrO_3$ 0,5 M (o de disolución saturada en $KBrO_3$)
4 mL de disolución saturada en sulfato de cerio y amonio ($Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$)

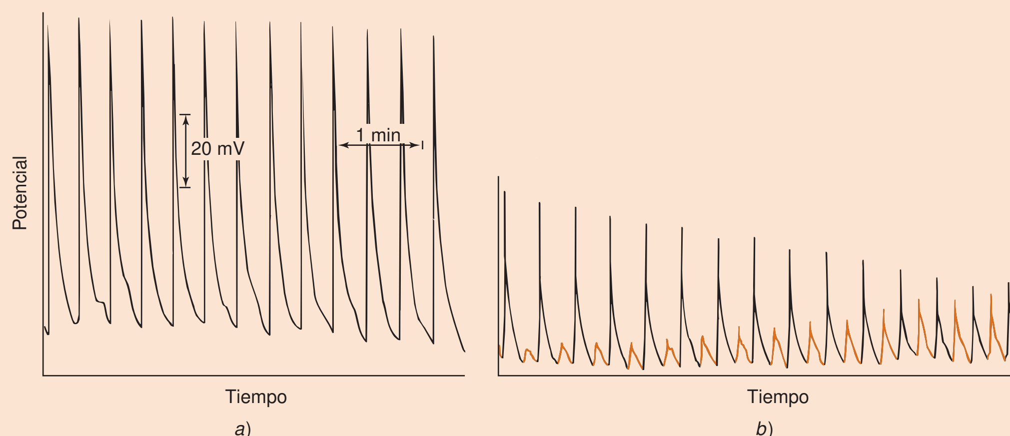
Después de un periodo de inducción de 5 a 10 minutos agitando con un agitador magnético, se pueden iniciar las oscilaciones añadiendo 1 mL de disolución de sulfato de cerio y amonio. Esta reacción es algo caprichosa, y puede ser necesario añadir algo más de Ce^{4+}, después de esos cinco minutos, para que comiencen las oscilaciones.

La reacción forma parte de una célula galvánica, como se indica en la figura. El valor del cociente$[Ce^{3+}]/[Ce^{4+}]$ se va midiendo con un electrodo de platino frente a otro de calomelanos. Se debe saber escribir las reacciones de la célula, y la ecuación de Nernst de este experimento.

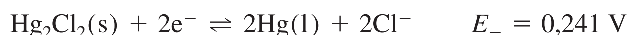


Aparato usado para medir de forma continua el cociente $[Ce^{3+}]/[Ce^{4+}]$ en una reacción oscilante. [La idea de esta demostración proviene de George Rossman, California Institute of Technology.]

En lugar del potenciómetro (pHmetro), se puede usar un registrador en cuyo papel quedan grabadas las oscilaciones de la señal. Como el potencial oscila en un intervalo de ~100 mV, pero centradas cerca de ~1,2 V, se puede ajustar el cero aplicando, aproximadamente, 1,2 V con una fuente de alimentación auxiliar.[7] El registro *a* muestra lo que normalmente se observa. El potencial cambia rápidamente cuando se produce el cambio brusco de amarillo a incoloro. El registro *b* muestra superpuestos dos ciclos de la misma disolución. Este hecho inusual tuvo lugar espontáneamente en una reacción, que estuvo oscilando con normalidad alrededor de 30 min.[8]



La reacción de la semicélula de referencia es



$$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^- \qquad E_- = 0{,}241\ V$$

y el potencial de referencia(E_-, no E°_-) está fijo a 0,241 V, porque la célula de referencia está saturada en KCl. La ecuación de Nernst aplicada a toda la célula es, por tanto,

$$E = E_+ - E_- = \underbrace{\left\{0{,}799 - 0{,}059\,16 \log\left(\frac{1}{[Ag^+]}\right)\right\}}_{\text{Potencial del electrodo indicador Ag}\,|\,\text{Ag}^+} - \underbrace{\{0{,}241\}}_{\text{Potencial del electrodo de referencia S.C.E.}}$$

$$E = 0{,}558 + 0{,}059\,16 \log[Ag^+] \qquad \textbf{(15.1)}$$

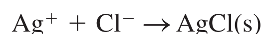
Es decir, el voltaje de la célula de la figura 15.6 da una medida directa de $[Ag^+]$. En un caso ideal, el voltaje varía 59,16 mV (a 25 °C) por cada variación de $[Ag^+]$ en un factor de 10.

En la figura 7.9 se utiliza un electrodo indicador de plata y un electrodo de *vidrio,* como electrodo de referencia. El electrodo de vidrio responde al pH, y la célula de la figura 7.9 contiene un tampón para mantener constante el pH. Por tanto, el potencial del electrodo de vidrio permanece constante; se está utilizando como electrodo de referencia de una forma poco convencional.

Ejemplo Valoración potenciométrica de precipitación

Se valoraron 100,0 mL de una disolución de NaCl 0,100 0 M con $AgNO_3$ 0,100 0 M, registrándose el voltaje de una célula como la de la figura 15.6. Calcular el voltaje después de añadir 65,00 mL de $AgNO_3$.

SOLUCIÓN La reacción de valoración es



$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl(s)$$

siendo el V_e (el punto de equivalencia) 100,0 mL. Después de añadir 65,0 mL ha precipitado el 65% del cloruro, y queda en disolución sin precipitar el 35%:

$$[Cl^-] = \underbrace{(0{,}350)}_{\text{Fracción remanente}} \underbrace{(0{,}100\,0\ \text{M})}_{\text{Concentración original de Cl}^-} \underbrace{\left(\frac{100{,}0}{165{,}0}\right)}_{\text{Factor de dilución}} = 0{,}021\,2\ \text{M}$$

(100,0: Volumen inicial de Cl^-; 165,0: Volumen total de la disolución)

Para hallar el voltaje de la célula mediante la ecuación 15.1, es preciso conocer $[Ag^+]$:

$$[Ag^+][Cl^-] = K_{ps} \quad \Rightarrow \quad [Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[Cl^-]} = \frac{1{,}8 \times 10^{-10}}{0{,}021\,2} = 8{,}5 \times 10^{-9}\ \text{M}$$

El voltaje de la célula es, por consiguiente

$$E = 0{,}558 + 0{,}059\,16 \log(8{,}5 \times 10^{-9}) = 0{,}081\ \text{V}$$

Se puede ver en el ejemplo que *un electrodo de plata es también un electrodo de haluro, si hay presente haluro de plata sólido*.[3] Si la disolución contiene AgCl(s), se puede sustituir $[Ag^+]$ por $K_{ps}/[Cl^-]$:

$$E = 0{,}558 + 0{,}059\,16 \log\left(\frac{K_{ps}}{[Cl^-]}\right)$$

La célula responde a los cambios de concentración de $[Cl^-]$, porque esos cambios necesariamente modifican la concentración de $[Ag^+]$: $[Ag^+][Cl^-] = K_{ps}$.

Algunos metales como Ag, Cu, Zn, Cd y Hg se pueden usar como electrodos indicadores de sus iones en disolución acuosa. Sin embargo, la mayoría de los metales no sirven para este fin, porque no se alcanza rápidamente el equilibrio $M^{n+} + ne^- \rightleftharpoons M$ en la superficie de estos metales.

La demostración 15.1 es un ejemplo espléndido del uso de electrodos indicador y de referencia.

$E_{\text{observado}} = E_{\text{célula}} + E_{\text{unión}}$

Como el potencial de unión suele ser desconocido, $E_{\text{célula}}$ es muchas veces incierto.

Tabla 15.1 Movilidades de los iones en agua a 25 °C

Ion	Movilidad [m²/(s · V)][a]
H^+	$36{,}30 \times 10^{-8}$
Rb^+	$7{,}92 \times 10^{-8}$
K^+	$7{,}62 \times 10^{-8}$
NH_4^+	$7{,}61 \times 10^{-8}$
La^{3+}	$7{,}21 \times 10^{-8}$
Ba^{2+}	$6{,}59 \times 10^{-8}$
Ag^+	$6{,}42 \times 10^{-8}$
Ca^{2+}	$6{,}12 \times 10^{-8}$
Cu^{2+}	$5{,}56 \times 10^{-8}$
Na^+	$5{,}19 \times 10^{-8}$
Li^+	$4{,}01 \times 10^{-8}$
OH^-	$20{,}50 \times 10^{-8}$
$Fe(CN)_6^{4-}$	$11{,}45 \times 10^{-8}$
$Fe(CN)_6^{3-}$	$10{,}47 \times 10^{-8}$
SO_4^{2-}	$8{,}27 \times 10^{-8}$
Br^-	$8{,}13 \times 10^{-8}$
I^-	$7{,}96 \times 10^{-8}$
Cl^-	$7{,}91 \times 10^{-8}$
NO_3^-	$7{,}40 \times 10^{-8}$
ClO_4^-	$7{,}05 \times 10^{-8}$
F^-	$5{,}70 \times 10^{-8}$
HCO_3^-	$4{,}61 \times 10^{-8}$
$CH_3CO_2^-$	$4{,}24 \times 10^{-8}$

a. La movilidad de un ion es la velocidad límite que alcanza una partícula en un campo eléctrico de 1 V/m. Movilidad = velocidad / campo. Las unidades de movilidad son, por consiguiente, (m/s)(V/m) = m²/(s · V).

Tabla 15.2 Potenciales de unión líquida a 25 °C

Unión	Potencial (mV)
NaCl 0,1 M | KCl 0,1 M	−6,4
NaCl 0,1 M | KCl 3,5 M	−0,2
NaCl 1 M | KCl 3,5 M	−1,9
HCl 0,1 M | KCl 0,1 M	+27
HCl 0,1 M | KCl 3,5 M	+3,1

NOTA: Un signo positivo significa que el lado derecho de la unión se carga positivamente en relación con el lado izquierdo.

15.3 ¿Qué es el potencial de unión líquida?

Siempre que se ponen en contacto dos disoluciones de electrolitos distintas, se origina en su interfase una diferencia de voltaje llamada **potencial de unión**. Este pequeño voltaje (de ordinario de pocos milivoltios) aparece en cada extremo del puente salino que conecta las dos semicélulas. *El potencial de unión pone una limitación fundamental a la exactitud de las medidas potenciométricas,* porque de ordinario no conocemos la contribución de la unión al voltaje medido.

Para ver por qué aparece el potencial de unión, consideremos una disolución de NaCl en contacto con agua destilada (figura 15.7). Los iones Na^+ y Cl^- comienzan a difundirse desde la disolución de NaCl a la fase agua. Sin embargo, los iones Cl^- tienen mayor **movilidad** que los iones Na^+. Es decir, Cl^- difunde más rápidamente que Na^+. Consecuentemente, se origina en el frente una región rica en Cl^-, con exceso de carga negativa, y detrás de ella otra región cargada positivamente, empobrecida en Cl^-. El resultado es que se crea una diferencia de potencial eléctrico en la unión de la interfase entre NaCl y el agua. El potencial de unión se opone al movimiento de los iones Cl^-, y acelera el movimiento de los iones Na^+. El potencial de unión en su estado estacionario representa un equilibrio entre la desigualdad de movilidades, que crea un desajuste de cargas, y la tendencia de ese mismo desajuste de cargas a retardar el movimiento de los iones Cl^-.

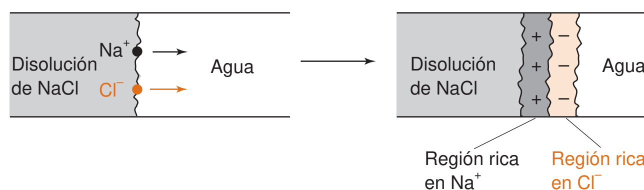


Figura 15.7 Formación del potencial de unión a causa de la distinta movilidad de los iones Na^+ y Cl^-.

En la tabla 15.1 se dan las movilidades de varios iones, y en la tabla 15.2 algunos potenciales de unión líquida. Como puente salino se usa KCl saturado, porque los iones Cl^- y K^+ tienen movilidades similares. Los potenciales de unión en las dos interfases del puente salino de KCl son pequeños.

Sin embargo, la tabla 15.2 muestra que el potencial de unión líquida de HCl 0,1 M | KCl 3,5 M es 3,1 mV. El electrodo de pH responde con una pendiente de 59 mV por unidad de pH. Un electrodo de pH introducido en una disolución de HCl 0,1 M tendrá un potencial de unión de ~3,1 mV, que corresponde a un error de 0,05 unidades de pH (que es un 12 % de error en la concentración de H^+).

Ejemplo Potencial de unión

Una disolución de NaCl 0,1 M se pone en contacto con una disolución de $NaNO_3$ 0,1 M. ¿Qué lado será positivo y cuál negativo?

SOLUCIÓN Como $[Na^+]$ es igual en ambos lados, no habrá difusión neta de Na^+ a través de la unión. Sin embargo, el Cl^- se difundirá en la disolución del $NaNO_3$ y el NO_3^- se difundirá en la de NaCl. La movilidad del Cl^- es mayor que la del Na^+, y de ese modo la región de NaCl se empobrece en Cl^- más rápidamente que se empobrece la región $NaNO_3$ en iones NO_3^-. El lado del $NaNO_3$ se carga negativamente, y el lado del NaCl se carga positivamente.

15.4 Funcionamiento de un electrodo selectivo de iones[9]

Los **electrodos selectivos de iones**, que se comentan en el resto de este capítulo, responden selectivamente a un ion. Estos electrodos se diferencian fundamentalmente de los electrodos metálicos porque los electrodos selectivos de iones no implican procesos redox. La característica clave de un electrodo selectivo de iones *ideal* es una membrana delgada que idealmente es capaz de unirse sólo al ion que se pretende determinar.

Consideremos el *electrodo selectivo de iones «basado en un líquido»* que se muestra esquemáticamente en la figura 15.8a. Se dice que el electrodo está «basado en un líquido» porque la membrana selectiva de iones es un polímero orgánico hidrófobo impregnado con una disolución orgánica viscosa, que contiene un intercambiador iónico y a veces un ligando que se une selectivamente al catión analito, C^+. El interior del electrodo contiene la disolución de relleno con los iones $C^+(aq)$ y $B^-(aq)$. El exterior del electrodo se encuentra dentro de una disolución de analito que contiene $C^+(aq)$ y $A^-(aq)$, y quizá otros iones. Idealmente, no importa qué iones sean A^- y B^-. La diferencia de potencial eléctrico (el voltaje) a través de la membrana selectiva de iones se mide por dos electrodos de referencia que pueden ser Ag|AgCl. Si varía la concentración (en realidad, la actividad) de C^+ en la disolución del analito, el voltaje medido entre los dos electrodos de referencia también cambia. Usando una curva de calibrado, el voltaje indica la actividad de C^+ en la disolución del analito.

Hidrófobo: «repelente del agua» (no se mezcla con el agua)

La figura 15.8b muestra cómo actúa el electrodo. La clave de este ejemplo es el ligando, L (llamado *ionóforo*), que es soluble en la membrana y que se une selectivamente al ion analito. En un electrodo selectivo al ion potasio, por ejemplo, L podría ser valinomicina, un antibiótico natural segregado por ciertos microorganismos, y que permite al ion K^+ que pase a través de las membranas celulares. (Una sustancia relacionada, la nonactina, se muestra al principio del capítulo 13.) El ligando, L, se elige de manera que tenga una gran afinidad con el catión analito, C^+, y poca afinidad para los restantes iones. En un electrodo ideal, L reacciona únicamente con C^+. Los electrodos reales siempre tienen cierta afinidad por otros cationes, de modo que estos cationes interfieren en cierto grado con las medidas de C^+. Como es eléctricamente neutra, la membrana contiene además aniones hidrófobos, R^-, como el tetrafenilborato, $(C_6H_5)_4B^-$, que es soluble en la membrana y poco soluble en agua.

Dado que L siempre tiene alguna capacidad de enlazarse con otros iones además de C^+, estos otros iones interfieren en cierto grado con la medida de C^+. Los electrodos selectivos de iones se pueden construir con diversas moléculas sintéticas de ligandos con selectividad para determinados iones.

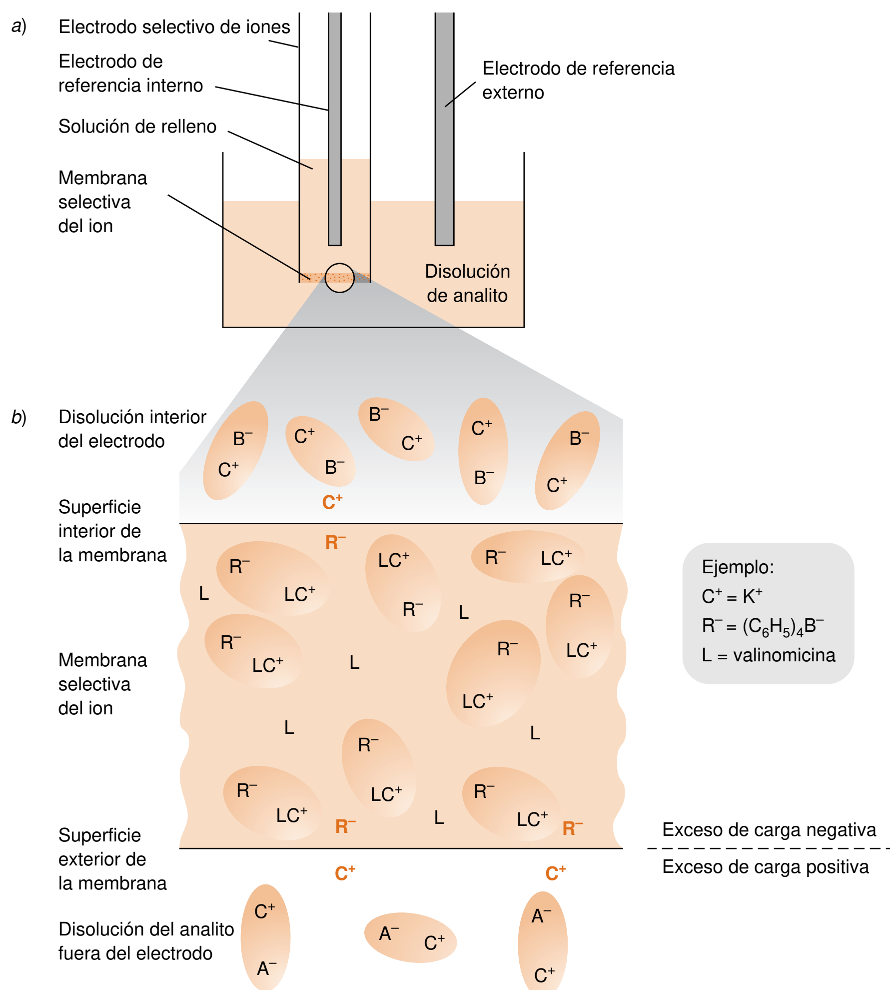


Figura 15.8 *a*) Electrodo selectivo de iones sumergido en una disolución acuosa del catión analito C^+. Normalmente, la membrana de cloruro de polivinilo está impregnada del plastificante sebacato de dioctilo, que es un líquido no polar que ablanda la membrana y disuelve el ionóforo (L) selectivo del ion), el complejo LC^+ y un anión hidrófobo, R^-. *b*) Detalle de la membrana. Las elipses que rodean los pares de iones son una ayuda visual para contar la carga de cada fase. Los iones coloreados y en negrita representan exceso de carga en cada fase. La diferencia de potencial eléctrico a través de cada superficie de la membrana depende de la actividad del ion analito en la disolución acuosa en contacto con la membrana.

La región en que existe un desajuste de carga es muy fina, abarcando tan sólo unos pocos nanómetros de la membrana y de la disolución con la que está en contacto.

Casi todos los iones del analito que en la figura 15.8b se encuentran dentro de la membrana están formando el complejo LC^+, que está en equilibrio con una pequeña cantidad de C^+ libre en la membrana. La membrana también contiene exceso de L libre. El C^+ puede difundir a través de la interfase. En un electrodo ideal R^- no puede salir de la membrana, porque no es soluble en agua, y el anión A^- de la disolución acuosa no puede entrar en la membrana porque no es soluble en la fase orgánica. Tan pronto como una pequeña cantidad de iones C^+ pasa de la membrana a la fase acuosa, se produce un exceso de carga positiva en la fase acuosa. Este desajuste crea una diferencia de potencial eléctrico que se opone a la difusión de más C^+ hacia la fase acuosa.

Cuando los iones C^+ difunden de una región de actividad $\mathcal{A}_m$ de la membrana a una región de actividad $\mathcal{A}_o$ de la disolución exterior, el cambio de energía libre es

$$\Delta G = \underbrace{\Delta G_{\text{solvatación}}}_{\substack{\Delta G \text{ debido al} \\ \text{cambio de} \\ \text{disolvente}}} - \underbrace{RT \ln\left(\frac{\mathcal{A}_m}{\mathcal{A}_0}\right)}_{\substack{\Delta G \text{ debido al} \\ \text{cambio de actividad} \\ \text{(concentración)}}}$$

donde R es la constante de los gases y T es la temperatura (K). $\Delta G_{\text{solvatación}}$ es el cambio de la energía de solvatación cuando el entorno alrededor de C^+ cambia de líquido orgánico en la membrana a disolución acuosa fuera de la membrana. El término $-RT \ln (\mathcal{A}_m / \mathcal{A}_o)$ da el cambio de energía libre cuando una especie difunde entre regiones de diferente actividades (concentraciones). En ausencia de un límite de fases, ΔG siempre será negativa cuando una especie difunde desde una región de actividad elevada a una de actividad baja.

La fuerza impulsora de la difusión de C^+ desde la membrana a la disolución acuosa es la solvatación por agua, que le es favorable al ion. Cuando C^+ difunde de la membrana al agua se crea una carga positiva en el agua inmediatamente adyacente a la membrana. La separación de cargas crea una diferencia de potencial eléctrico (E_{exterior}) a través de la membrana. La diferencia de energía libre de C^+ en las dos fases es $\Delta G = -nFE_{\text{exterior}}$, donde F es la constante de Faraday y n la carga del ion. En el equilibrio, el cambio neto de energía libre de todos los procesos asociados con la difusión de C^+ a través del límite de la membrana debe ser 0:

$$\underbrace{\Delta G_{\text{solvatación}} - RT \ln\left(\frac{\mathcal{A}_m}{\mathcal{A}_0}\right)}_{\substack{\Delta G \text{ debido a la transferencia} \\ \text{entre fases y la diferencia} \\ \text{de actividades}}} + \underbrace{(-nFE_{\text{exterior}})}_{\substack{\Delta G \text{ debido al} \\ \text{desajuste de cargas}}} = 0$$

Despejando E_{exterior} encontramos que la diferencia de potencial eléctrico a través de la separación entre la membrana y la disolución acuosa exterior de la figura 15.8b es

Diferencia de potencial eléctrico a través del límite entre la membrana y el analito:

$$E_{\text{exterior}} = \frac{\Delta G_{\text{solvatación}}}{nF} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln\left(\frac{\mathcal{A}_m}{\mathcal{A}_o}\right) \qquad \textbf{(15.2)}$$

También existe una diferencia de potencial E_{interior} en el límite entre la disolución de llenado interior y la membrana con términos análogos a los de la ecuación 15.2.

La diferencia de potencial entre la disolución exterior del analito y la disolución interior de relleno es la diferencia $E = E_{\text{exterior}} - E_{\text{interior}}$. En la ecuación 15.2, E_{exterior} depende de las actividades de C^+ en la disolución del analito y en la membrana cerca de la superficie exterior. E_{interior} es constante porque la actividad de C^+ de la disolución interior de relleno es constante.

Pero la actividad de C^+ en la membrana ($\mathcal{A}_m$) es prácticamente constante por la siguiente razón: la gran concentración de LC^+ en la membrana está en equilibrio con el L libre y una pequeña concentración de C^+ libre en la membrana. El anión hidrófobo R^- es poco soluble en agua y por tanto no puede dejar la membrana. De la membrana sólo puede salir *muy poco* C^+, porque cada C^+ que entra a la disolución acuosa deja un R^- en la membrana. (Esta separación de carga es el origen de la diferencia de potencial en la interfase.)

Tan pronto difunde una pequeña fracción de C^+ de la membrana a la disolución, se impide que continúe la difusión por el exceso de carga positiva que se crea en la disolución contigua a la membrana.

En consecuencia, la diferencia de potencial entre las disoluciones exterior e interior es

$$E = E_{\text{exterior}} - E_{\text{interior}} = \frac{\Delta G_{\text{solvatación}}}{nF} - \left(\frac{RT}{nF}\right)\ln\left(\frac{\mathcal{A}_m}{\mathcal{A}_o}\right) - E_{\text{interior}}$$

$$E = \underbrace{\frac{\Delta G_{\text{solvación}}}{nF}}_{\text{Constante}} + \left(\frac{RT}{nF}\right)\ln \mathcal{A}_0 - \underbrace{\left(\frac{RT}{nF}\right)\ln \mathcal{A}_m}_{\text{Constante}} - \underbrace{E_{\text{interior}}}_{\text{Constante}}$$

$\ln \frac{x}{y} = \ln x - \ln y$

Combinando los términos constantes se concluye que la diferencia de potencial a través de la membrana depende sólo de la actividad del analito en la disolución exterior:

$$E = \text{constante} + \left(\frac{RT}{nF}\right)\ln \mathcal{A}_o$$

Convirtiendo el ln natural en log decimal e introduciendo los valores de *R, T* y *F* se obtiene una expresión útil de la diferencia de potencial a través de la membrana.

A partir del apéndice A

$\log x = \left(\frac{1}{\ln 10}\right)\ln x = 0{,}434\ 3 \ln x$

Diferencia de potencial eléctrico de un electrodo selectivo de iones:

$$E = \text{constante} + \frac{0{,}059\ 16}{n}\log \mathcal{A}_o \quad \text{(voltios a 25 °C)} \qquad \textbf{(15.3)}$$

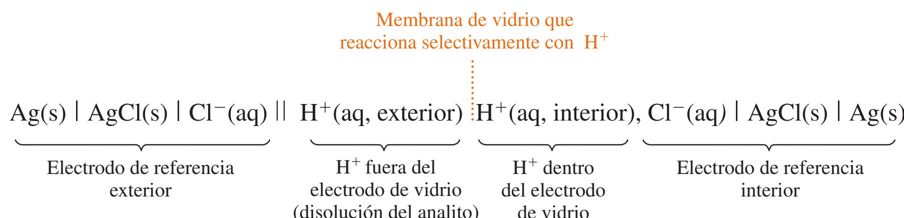
donde n es la carga del ion analito y $\mathcal{A}_o$ es su actividad en la disolución exterior (desconocida). La ecuación 15.3 se aplica a cualquier electrodo selectivo de iones, incluido el electrodo de vidrio de pH. Si el analito es un anión el signo de n es negativo. Más tarde se modificará la ecuación para tener en cuenta los iones interferentes.

A través de un electrodo de vidrio de pH se crea una diferencia de 59,16 mV (a 25 °C) por cada aumento de 10 veces de actividad de H^+ en la disolución del analito. Dado que un factor de 10 en la actividad de H^+ corresponde a un cambio de una unidad de pH, una diferencia, por ejemplo, de 4,00 unidades de pH supondría una diferencia de potencial de $4{,}00 \times 59{,}16 = 237$ mV. La carga del ion Ca^{2+} es $n = 2$, por tanto, de espera una diferencia de potencial de $59{,}16/2 = 29{,}58$ mV por cada variación de 10 veces la actividad de Ca^{2+} del analito medido con un electrodo selectivo del ion calcio.

15.5 Medida de pH con un electrodo de vidrio

El **electrodo de vidrio** que se usa para medir el pH es el ejemplo más común de *electrodo selectivo de iones.* Un **electrodo combinado** de pH típico, que incorpora tanto al electrodo de vidrio como el electrodo de referencia se muestra en la figura 15.9. El diagrama de rayas de esta célula es como sigue:

Se puede construir fácilmente un electrodo de vidrio con un adorno del árbol de Navidad! Ver R. T. da Rocha, I. G. R. Gutz y C. L. do Lago, «From Christmas Ornament to Glass Electrode», *J. Chem. Ed.,* **1995**, *72*, 1135.



La parte sensible del electrodo es un bulbo de vidrio fino, en el extremo inferior del electrodo, como se muestra en las figuras 15.9 y 15.10. El electrodo de referencia del lado izquierdo del diagrama es un electrodo de Ag|AgCl, en forma de espiral, que aparece en el electrodo combinado de la figura 15.9. El electrodo de referencia del lado derecho del diagrama es un electrodo Ag|AgCl recto que hay en el centro del electrodo de la figura 15.9. Los dos electrodos sirven para medir la diferencia de potencial a través de la membrana de vidrio. El puente salino del diagrama es el tapón poroso, que hay en la parte lateral cerca del extremo inferior del electrodo, que se ve en electrodo combinado de la figura 15.9.

Aunque el electrodo de vidrio es con mucho el electrodo más conocido de pH, existen otros electrodos sensibles también al pH, que se pueden usar cuando no sirve el de vidrio.[10]

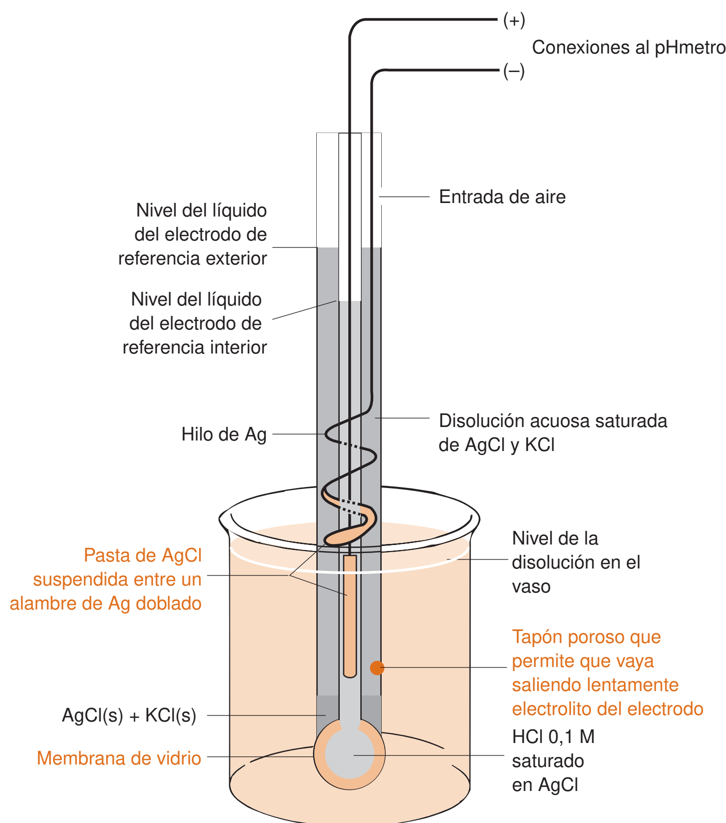


Figura 15.9 Diagrama de un electrodo combinado de vidrio, con un electrodo de referencia de AgCl. El electrodo está sumergido en una disolución de pH desconocido, de forma que el tapón poroso queda por debajo de la superficie del líquido. Los dos electrodos de Ag miden el voltaje creado a través de la membrana de vidrio.

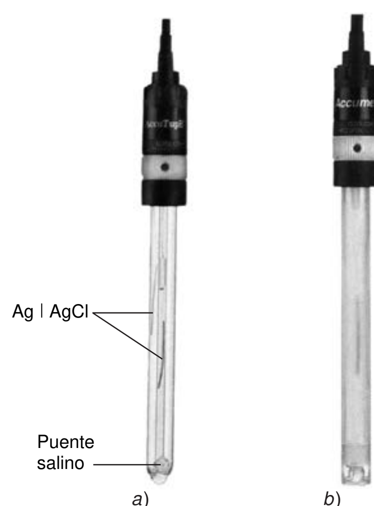


Figura 15.10 *a*) Electrodo combinado, todo de vidrio, con el bulbo de vidrio en su parte inferior. El circulito lateral cerca del bulbo es el puente salino de unión porosa con el compartimiento del electrodo de referencia. Se aprecian los dos hilos de plata recubiertos de AgCl, dentro del electrodo. *b*) Un cuerpo de polímero rodea al electrodo de vidrio, y así lo protege contra golpes. [Cortesía de Fisher Scientific, Pittsburgh, PA.]

La figura 15.11 muestra la estructura irregular de la red de silicato en el vidrio. Los átomos de oxígeno del vidrio, cargados negativamente, pueden enlazarse con cationes de tamaño adecuado. Los cationes monovalentes, en particular el Na^+, pueden moverse lentamente a través de la red del silicato. En la figura 15.12 se muestra un corte esquemático de la membrana de vidrio de un electrodo de pH. Las dos superficies expuestas se hinchan cuando absorben agua. La mayoría de los cationes metálicos situados en las regiones *hidratadas del gel* de la membrana difunden, pasando del vidrio a la disolución. Al mismo tiempo, los H^+ de la disolución pueden difundirse hacia el interior de la membrana. La reacción de sustitución de H^+ por cationes metálicos en el vidrio es un **equilibrio de intercambio iónico** (figura 15.13). La razón de que un electrodo de vidrio responda selectivamente a H^+, y no a los demás, es porque sólo los H^+ se enlazan significativamente a la capa hidratada del gel.

Para hacer una medida eléctrica es preciso que al menos fluya una pequeña corriente a través de todo el circuito, también a través de la membrana de vidrio del electrodo de pH. Estudios con trazadores de tritio (el isótopo radiactivo ^3H) demuestran que los iones H^+ no atraviesan la membrana de vidrio en un electrodo de pH. Sin embargo, los iones Na^+ sí la pueden atravesar lentamente. Se puede suponer que la membrana sensible a H^+ son dos

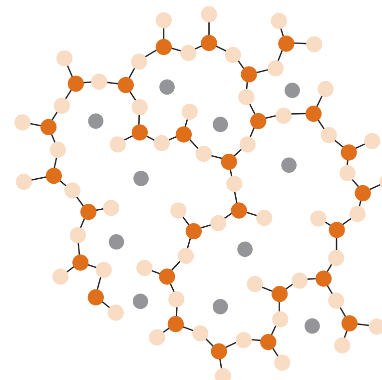


Figura 15.11 Diagrama esquemático de la estructura del vidrio, consistente en un enrejado irregular de tetraedros de SiO_4 unidos mediante átomos de oxígeno. ● = O, ● = Si, ● = catión. Coordinados a los átomos de oxígeno se encuentran iones tales como el Li^+, Na^+, K^+ y Ca^{2+}. La red de silicatos no es plana. El diagrama que se muestra es una proyección de los tetraedros en el plano de la página. [Adaptado de G. A. Perley, «Glasses for Measurement of pH», *Anal. Chem.*, **1949**, *21*, 394.]

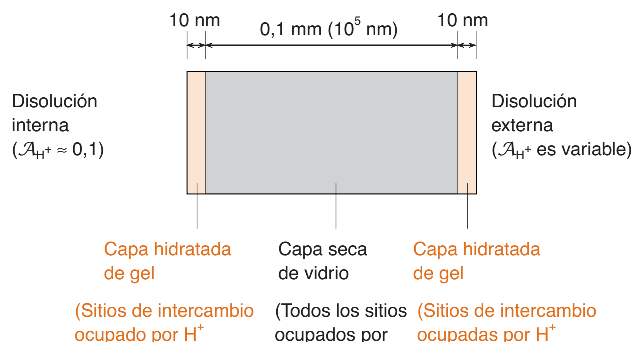


Figura 15.12 Diagrama esquemático mostrando una sección transversal de la membrana de un electrodo de pH.

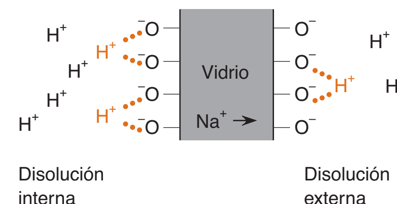


Figura 15.13 Equilibrios de intercambio iónico en las superficies interior y exterior de la membrana de vidrio: los H^+ sustituyen a los cationes metálicos enlazados a los átomos de oxígeno, cargados negativamente. El pH de la disolución interna es constante. A medida que varía el pH de la disolución externa (la muestra), varia la diferencia de potencial eléctrico a través de la membrana de vidrio.

superficies eléctricamente conectadas por el transporte de iones Na^+. La resistencia de la membrana es típicamente 10^8 Ω y por tanto pasa muy poca corriente a través de ella.

La diferencia de potencial entre los electrodos interior y exterior de plata-cloruro de plata de la figura 15.9 depende de la concentración de cloruro de cada compartimiento y de la diferencia de potencial a través de la membrana de vidrio.[11] Como la concentración de cloruro es constante en cada compartimiento electródico, y la concentración de H^+ también es constante en el interior de la membrana de vidrio, el único factor variable es el pH de la disolución de analito exterior a la membrana de vidrio. La ecuación 15.3 afirma que el *voltaje de un electrodo ideal de pH varía 59,16 mV por cada unidad de variación de pH de actividad del analito a 25 °C.*

La respuesta de los electrodos reales de vidrio se pueden describir por la ecuación:

Respuesta de un electrodo de vidrio:

$$E = \text{constante} + \beta(0{,}059\ 16)\log \mathcal{A}_{H^+}(\text{exterior}) \quad (\text{a } 25\ °\text{C}) \qquad \mathbf{(15.4)}$$

Los electrodos reales obedecen aproximadamente la ecuación de Nernst.

El valor de β, la *eficacia electromotriz*, es próxima a 1,00 (típicamente > 0,98). Medimos la constante y β calibrando el electrodo con una disolución de pH conocido.

Calibrado de un electrodo de vidrio

Un electrodo de pH debe calibrarse antes de su uso. La calibración se debe hacer aproximadamente cada dos horas mientras se usa. El pH de los patrones de calibrado deben abarcar el pH de la muestra.

Un electrodo de pH debe calibrarse con dos (o más) tampones estándar, escogidos de manera que el pH de la muestra que se quiere determinar esté dentro del intervalo de pH de esos estándares. Los patrones de la tabla 15.3 tienen una exactitud de ±0,01 unidades de pH.[12–14]

Antes de usar un electrodo de pH, hay que asegurarse de que queda abierto el orificio de entrada de aire, que hay cerca del extremo superior de la figura 15.9. (La abertura se debe cerrar cuando se guarda el electrodo, para evitar la evaporación de la disolución que llena el compartimiento del electrodo de referencia.) Lavar el electrodo con agua destilada, y *secarlo* con suavidad con un toallita de papel. No *frotarlo,* porque se pueden producir cargas estáticas en la superficie del vidrio. Sumergir el electrodo en un tampón de pH próximo a 7, y dejar que se equilibre agitando al menos un minuto. Siguiendo las instrucciones del fabricante, pulsar «calibrado» o «lectura» en el medidor controlado por un procesador, o ajustar la lectura de un medidor analógico para que indique el pH del tampón patrón. Después lavar con agua el electrodo, secarlo, y sumergirlo en el segundo tampón, cuyo pH debe ser diferente del 7 del primer tampón. Si la respuesta del electrodo fuera perfectamente nernstiana, el voltaje variaría 0,059 16 V por cada unidad de pH a 25 °C. La variación real puede ser algo menor, de modo que estos dos valores definen el valor de β de la ecuación 15.4. Ajustar el pH del segundo tampón con el botón que diga «pendiente» o «temperatura». Si el pHmetro no tiene ajuste de punto isopotencial, puede ser necesario repetir el calibrado con los dos tampones hasta obtener la respuesta correcta con ambos. Finalmente, sumergir el electrodo en la muestra problema, agitar el líquido, dejar que se estabilice la lectura, y leer el pH que marque el medidor.

No dejar un electrodo de vidrio fuera del agua (ni en disolvente no acuoso) más tiempo del necesario.

Guardar el electrodo de vidrio sumergido en una disolución acuosa, para evitar que se deshidrate el vidrio. Idealmente, la disolución debe ser semejante a la del compartimiento interior de referencia del electrodo. Si el electrodo se seca, volverlo a acondicionar manteniéndolo en agua durante varias horas. Si se ha de usar por encima de pH 9, acondicionarlo con un tampón de pH alto. (El electrodo de pH basado en un transistor de efecto de campo, que se explica en el apartado 15.8, se guarda seco. Antes de usarlo, limpiarlo con un cepillo suave, y acondicionarlo sumergido en un tampón de pH 7 durante 10 minutos.)

Tabla 15.3 **Valores de pH de los tampones del Instituto Nacional de Estándares y de Tecnología.**

Temperatura (°C)	Disolución saturada (a 25 °C) de hidrogenotartrato de potasio (1)	Dihidrogenocitrato potásico 0,05 *m* (2)	Hidrogenoftalato potásico 0,05 *m* (3)	MOPSO 0,08 *m* NaMOPSO 0,08 *m* NaCl 0,08 *m* (4)
0	—	3,863	4,003	7,268
5	—	3,840	3,999	7,182
10	—	3,820	3,998	7,098
15	—	3,802	3,999	7,018
20	—	3,788	4,002	6,940
25	3,557	3,776	4,008	6,865
30	3,552	3,766	4,015	6,792
35	3,549	3,759	4,024	6,722
37	3,548	3,756	4,028	6,695
40	3,547	3,753	4,035	6,654
45	3,547	3,750	4,047	6,588
50	3,549	3,749	4,060	6,524
55	3,554	—	4,075	—
60	3,560	—	4,091	—
70	3,580	—	4,126	—
80	3,609	—	4,164	—
90	3,650	—	4,205	—
95	3,674	—	4,227	—

NOTA: *m* indica molalidad.

En la preparación de tampones es esencial usar materiales de gran pureza, y emplear agua recién destilada o desionizada, de una conductividad específica superior a 2000 ohm·m (vea nota 28). Las disoluciones de pH ≥ 6 se deben conservar en recipientes de plástico, preferiblemente provistos de trampas de NaOH, para evitar el contacto con el dióxido de carbono atmosférico. De ordinario, se pueden conservar 2-3 semanas, o algo más en un frigorífico. Los productos que se citan en esta tabla se pueden adquirir como materiales estándar de referencia del National Institute of Standards and Technology (Standard Reference Materials Program, Room 204, Building 202, National Institute of Standard and Technology, Gaithersburg, Md 208 99, Teléfono: 301-975-6776). Los estándares de pH para disoluciones de D_2O y disolventes no acuosos se pueden encontrar en P. R. Mussini, T. Mussini y S. Rondinini, *Pure Appl. Chem.,* **1997**, *69*, 1007.

1. Disolución saturada de hidrogenotartrato potásico (25 °C), $KHC_4H_4O_6$. Se agita un exceso de sal en agua, y se conserva tal cual. Antes de usarla, se filtra o decanta, a una temperatura entre 22 °C y 28 °C.

2. Dihidrogenocitrato potásico, $KH_2C_6H_5O_7$ 0,05 *m*. Disolver 11,41 g de la sal en un litro de disolución a 25 °C.

3. Hidrogenoftalato potásico 0,05 *m*. Aunque normalmente no es imprescindible, secar a 110 °C durante 1 h, y luego enfriar en un desecador. Se disuelven 10,12 g de $C_6H_4(CO_2H)(CO_2K)$ en agua a 25 °C, y se afora a 1 L.

4. MOPSO (ácido 3-*N*-morfolin)-2-hidroxipropanosulfónico, tabla 10.2) 0,08 *m*, sal sódica del MOPSO 0,08 *m*, NaCl 0,08 *m*. Los tampones 4 y 6 se recomiendan para estandarizar electrodos con dos puntos, en medidas de pH en fluidos fisiológicos. El MOPSO se cristaliza dos veces en etanol del 70% p, y se seca al vacío a 50 °C durante 24 h. El NaCl se seca a 110 °C durante 4 h. La sal Na^+MOPSO^- se puede preparar por neutralización del MOPSO NaOH. Disolver 18,021 g de MOPSO, 19,780 g de Na^+MOPSO^- y 4,675 g de NaCl en 1,000 kg de agua.

Dihidrogenofosfato potásico 0,025 *m* Hidrogenofosfato sódico 0,025 *m* (5)	HEPES 0,08 *m* NaHEPES 0,08 *m* NaCl 0,08 *m* (6)	Dihidrogenofosfato potásico 0,008 695 *m* Hidrogenofosfato potásico 0,030 43 *m* (7)	Bórax 0,01 *m* (8)	Bicarbonato sódico 0,025 *m* Carbonato sódico 0,025 *m* (9)
6,984	7,853	7,534	9,464	10,317
6,951	7,782	7,500	9,395	10,245
6,923	7,713	7,472	9,332	10,179
6,900	7,646	7,448	9,276	10,118
6,881	7,580	7,429	9,225	10,062
6,865	7,516	7,413	9,180	10,012
6,853	7,454	7,400	9,139	9,966
6,844	7,393	7,389	9,102	9,925
6,841	7,370	7,385	9,088	9,910
6,838	7,335	7,380	9,068	9,889
6,834	7,278	7,373	9,038	9,856
6,833	7,223	7,367	9,011	9,828
6,834	—	—	8,985	—
6,836	—	—	8,962	—
6,845	—	—	8,921	—
6,859	—	—	8,885	—
6,877	—	—	8,850	—
6,886	—	—	8,833	—

5. Dihidrogenofosfato potásico 0,025 *m*, hidrogenofosfato sódico 0,025 *m*. Lo mejor es utilizar sales anhidras; se secan a 120 °C durante 2 h, y se enfrían en un desecador, porque son algo higroscópicas. Se debe evitar deshidratar a temperaturas más altas, para evitar la formación de fosfatos condensados. Disolver 3,53 g de Na_2HPO_4 y 3,39 g de KH_2PO_4 en agua para dar 1 L de disolución a 25 °C.

6. HEPES(ácido *N*-2-hidroxietilpiperacín-*N'*-2-etanosulfónico, tabla 10.2) 0,08 *m*, sal sódica del HEPES, NaCl 0,08 *m*. Los tampones 4 y 6 se recomiendan para estandarizar electrodos con dos puntos, en medidas de pH en fluidos fisiológicos. HEPES se cristaliza dos veces en etanol al 80% p, y se seca al vacío a 50 °C durante 24 h. El NaCl se seca a 110 °C durante 4 h. La sal sódica del HEPES se puede preparar por neutralización del HEPES con NaOH, o se puede adquirir como material estándar de referencia. Disolver 19,065 g de HEPES, 20,823 g de Na^+HEPES^-, y 4,675 g de NaCl en 1,000 kg de agua.

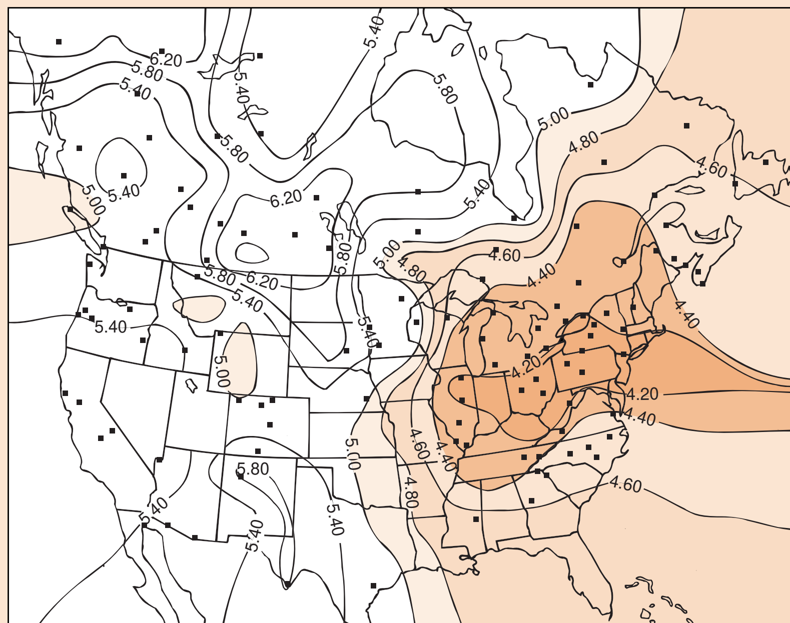
7. Dihidrogenofosfato potásico 0,008 695 *m*, hidrogenofosfato disódico 0,030 43 *m* . Prepararlo de forma análoga al tampón 5, disolviendo 1,179 g de KH_2PO_4 y 4,30 g de Na_2HPO_4 en agua para dar 1 L de disolución a 25 °C.

8. Tetraborato sódico decahidrato 0,01 *m*. Disolver 3,80 g de $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ en agua, para dar 1 L de disolución. Esta disolución de bórax es particularrmente susceptible a variar de pH por absorción del CO_2 atmosférico, y, por consiguiente, se debe proteger de forma adecuada.

9. Bicarbonato sódico 0,25 *m*, carbonato sódico 0,025 m. Se seca a 250 °C durante 90 min Na_2CO_3, de calidad estándar primario, y se guarda sobre $CaCl_2$ y drierita. El $NaHCO_3$, de calidad reactivo, se seca sobre tamices moleculares y drierita durante 2 días a temperatura ambiente. No calentar el $NaHCO_3$, pues de lo contrario se puede descomponer transformándose en Na_2CO_3. Disolver 2,092 g de $NaHCO_3$ y 2,640 g de Na_2CO_3 en 1 L de disolución a 25 °C.

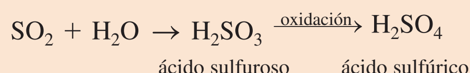
FUENTES: R. G. BATES, *J. Res. National Bureau of Standards*, **1962**, *66A*, 179; B. R. STAPLES y R. G. GATES, *J. Res. National Bureau of Standards*, **1969**, *73A*, 37. Los datos sobre HEPES y MOPSO son de Y. C. WU, P. A. BEREZANSKY, D. FENG y W. F. KOCH, *Anal. Chem.*, **1993**, *65*, 1084, y D. FENG, W. F. KOCH y Y. C. WU, *Anal. Chem.*, **1989**, *61*, 1400. Las instrucciones para preparar algunas de estas disoluciones son de G. MATTOCK en C. N. REILLEY (ed.), *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation* (Nueva York: Wiley, 1963), vol. 2, p. 45. Véase también el capítulo 4 de R. G. BATES, *Determination of pH: Theory and Practice*, 2a ed. (Nueva York: Wiley, 1973).

Recuadro 15.1 Error sistemático en la medida del pH del agua de lluvia: influencia del potencial de unión



Distribución del pH medio anual del agua de lluvia en América del Norte. [Tomado de R. SEMONIN, *Study of Atmospheric Pollution Scavenging* (Washington, DC: Departamento de energía de EEUU, 1981, p. 56-119.]

Entre los productos de combustión procedentes de automóviles y fábricas se encuentran los óxidos de nitrógeno y el dióxido de azufre, que reaccionan con el agua en la atmósfera para producir ácidos.



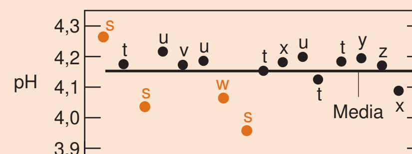
$$SO_2 + H_2O \rightarrow \underset{\text{ácido sulfuroso}}{H_2SO_3} \xrightarrow{\text{oxidación}} \underset{\text{ácido sulfúrico}}{H_2SO_4}$$

El mapa muestra que la *lluvia ácida* en Norteamérica es más intensa en su mitad oriental, debido a sus muchas centrales térmicas. En el trienio 1995-1997, después de limitar las emisiones de SO_2 por una nueva ley, las concentraciones de SO_4^{2-} y H^+ en el agua de lluvia disminuyeron entre un 10 y un 25% en el este de los Estados Unidos.[15]

La lluvia ácida amenaza los lagos y bosques de todo el mundo. El control del pH del agua de lluvia es un componente esencial de los programas para medir y reducir la producción de lluvia ácida.

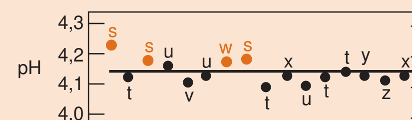
Para identificar y corregir errores sistemáticos en la medida de pH del agua de lluvia, se llevó a cabo un cuidadoso estudio en 17 laboratorios.[16] Se enviaron ocho muestras a cada laboratorio, junto con instrucciones concretas de cómo hacer las medidas. Cada laboratorio usó dos tampones para estandarizar el pHmetro. Dieciséis laboratorios midieron bien el pH de la muestra problema A (dentro de $\pm$0,02 unidades de pH), que era 4,008 a 25 °C. Luego se comprobó que el error del único laboratorio cuya medida fue errónea (0,04 unidades por defecto) se debió a que el tampón utilizado en la estandarización era defectuoso.

La figura adjunta muestra resultados típicos del pH de agua de lluvia. La media de las 17 medidas se representa por una línea horizontal a pH 4,14 y las letras *s*, *t*, *u*, *v*, *w*, *y* y *z* indican el tipo de electrodo de pH usado en las medidas. Los laboratorios, que usaron electrodos del tipo *s* y *w*, dieron errores sistemáticos relativamente grandes. El electrodo tipo *s* es un electrodo combinado (figura 15.9), que tiene una unión líquida con el electrodo de referencia de un área excepcionalmente grande. El electrodo tipo *w* tenia un electrodo de referencia lleno de un gel.



pH de una misma muestra de agua de lluvia, medido en 17 laboratorios diferentes, usando tampones estándar para el calibrado. Las letras designan los diferentes tipos de electrodos usados para medir el pH.

Se supuso que la variabilidad del potencial de unión líquida (apartado 15.3) era el responsable de la variabilidad de las medidas de pH. Los tampones usados para el calibrado tenían, típicamente, fuerzas iónicas próximas a 0,05 M, mientras que las muestras de agua de lluvia tenían fuerzas iónicas inferiores en dos o tres órdenes de magnitud. Para comprobar la hipótesis de que el potencial de unión era la causa de los errores sistemáticos, se usó una disolución pura de HCl de concentración 2×10^{-4} M como estándar de pH, en lugar de tampones de fuerza iónica alta. Se obtuvieron los datos que aparecen en la siguiente figura, de los cuales todos fueron buenos, excepto el primero. Con la excepción del primer laboratorio, la desviación estándar de las 17 medidas se redujo de 0,077 unidades de pH (con el tampón estándar) a 0,029 unidades de pH (con el estándar de HCl). Se concluyó que el potencial de unión causaba la mayor parte de la variabilidad entre los laboratorios, y que una fuerza iónica baja es apropiada para la medida del pH de agua de lluvia.[17]



pH de agua de lluvia medido usando HCl de fuerza iónica baja para el calibrado.

Si la respuesta del electrodo es lenta, o si el electrodo no se puede calibrar correctamente, mantenerlo un tiempo en HCl 6 M, y después en agua. Como último recurso, tratarlo con disolución de bifluoruro de amonio, NH_4HF_2, al 20% p, en un vaso de plástico durante 1 minuto. Este reactivo disuelve algo de vidrio, y así el electrodo vuelve a presentar una superficie nueva. Lavar el electrodo con agua, e intentar calibrarlo de nuevo. Procurar no tocar el bifluoruro amónico, porque el HF produce quemaduras dolorosas.

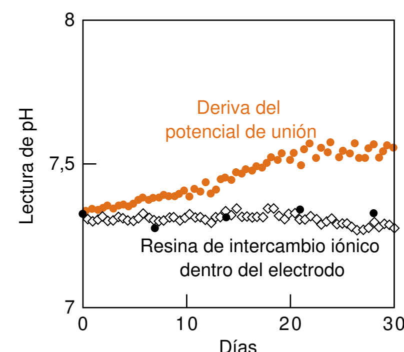


Figura 15.14 Los círculos llenos de color naranja muestran la deriva del pH aparente de un agua industrial de conductividad baja, medida de forma continua con un mismo electrodo. Las medidas individuales con un electrodo recién calibrado (círculos negros) demuestran que el pH no varía. La deriva se atribuye a una lenta obstrucción del tapón poroso del electrodo con AgCl(s). Cuando se coloca una resina de intercambio catiónico dentro del electrodo de referencia en las proximidades del tapón poroso, el Ag(I) se une a la resina, y no se forma precipitado. Las lecturas hechas con este electrodo, representadas con los diamantes en blanco, no presentan deriva. [Tomado de S. Ito, H. Hachiya, K. Baba, Y. Asano y H. Wada, «Improvement of the Ag | AgCl Reference Electrode and Its Application to pH Measurement», *Talanta*, **1995**, *42*, 1685.]

Errores en las medidas de pH

1. *Patrones.* Una medida de pH no puede ser más exacta que los patrones de que disponemos, cuya exactitud típica es de ±0,01 unidades de pH.
2. *Potencial de unión.* Existe un *potencial de unión* en el tapón poroso situado cerca del extremo inferior del electrodo de la figura 15.9. Si la disolución del analito es diferente de la del tampón estándar, el potencial de unión puede variar, *aunque el pH de las dos disoluciones sea el mismo* (recuadro 15.1). Este efecto ocasiona una incertidumbre de al menos ~0,01 unidades de pH.
3. *Deriva del potencial de unión.* La mayoría de los electrodos combinados tienen electrodos de referencia de plata-cloruro de plata con disolución saturada de KCl. En esa disolución de KCl se disuelven más de 350 mg de plata (sobre todo en forma de $AgCl_4^{3-}$ y $AgCl_3^{2-}$). En el tapón poroso (puente salino), situado cerca del extremo inferior del electrodo de la figura 15.9, se diluye el KCl y precipita AgCl en el tapón. Si la disolución del analito contiene un reductor, también puede precipitar Ag(s) en el tapón. Ambos efectos modifican el potencial de unión, causando una lenta deriva de las lecturas de pH a lo largo del tiempo (círculos rellenos en color de la figura 15.14). Se puede compensar este error recalibrando el electrodo cada dos horas.
4. *Error de sodio.* Cuando la concentración de H^+ es muy baja y la de Na^+ alta, el electrodo responde a los iones Na^+, además de a los iones H^+. El electrodo se comporta como si los iones Na^+ fueran H^+, y el pH aparente es menor que el real. Esto se llama **error de sodio**, o *error alcalino* (figura 15.15).
5. *Error ácido.* En medios fuertemente ácidos, el pH es mayor que el pH real, probablemente porque la superficie del vidrio se satura de H^+, y no puede protonarse en más sitios (figura 15.15).
6. *Tiempo de equilibrado.* Todo electrodo tarda un tiempo en equilibrarse con la disolución. Una disolución bien tamponada requiere unos 30 segundos, con buena agitación. Una disolución mal tamponada (como en las proximidades del punto de equivalencia) necesita varios minutos para alcanzar el equilibrio.
7. *Hidratación del vidrio.* Un electrodo seco necesita varias horas de remojo antes de responder correctamente a los iones H^+.
8. *Temperatura.* El pHmetro debe calibrarse a la misma temperatura a la que se hacen las medidas. No se puede calibrar el aparato a una temperatura, y después hacer una medida exacta a otra temperatura.

Los errores 1 y 2 limitan la exactitud de las medidas de pH con el electrodo de vidrio a ±0,02 unidades, todo lo más. La medida de *diferencias* de pH entre disoluciones se puede hacer con una exactitud de ±0,002 unidades de pH, pero el verdadero pH sólo se puede conocer, como mínimo, con una incertidumbre de un orden de magnitud mayor. Una incertidumbre de ±0,02 unidades de pH corresponde a una incertidumbre de ±5% de $\mathcal{A}_{H^+}$.

Cuestión a resolver Usar la ecuación 15.4 para demostrar que el potencial de un electrodo de vidrio varía 1,3 mV cuando $\mathcal{A}_{H^+}$ varía un 5%. Demostrar que 1,3 mV = 0,02 unidades de pH.

Advertencia: Una pequeña incertidumbre de voltaje (1,3 mV) o de pH (0,02 unidades) corresponde a una incertidumbre grande (5%) de la concentración del analito. Incertidumbres análogas se originan en medidas potenciométricas.

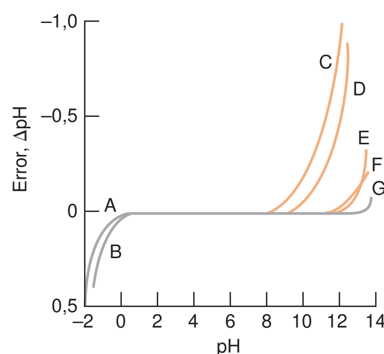


Figura 15.15 Error ácido y alcalino de algunos electrodos de vidrio. A: Corning 015, H_2SO_4, B: Corning 015, HCl. C: Corning 015, Na^+ 1 M. D: Beckman-GP, Na^+ 1 M EG.[18] [De R. G. Bates, *Determination of pH: Theory and Practice*, 2a ed. (Nueva York: Wiley, 1973). Los datos del electrodo Ross se tomaron de Orion, *Ross pH Electrode Instruction Manual*.]

15.6 Electrodos selectivos de iones[19]

Supongamos que se presenta el caso de un enfermo en situación crítica que ingresa en urgencias, y que el médico necesita disponer cuanto antes de ciertos parámetros químicos de la sangre para poder hacer un diagnóstico y empezar un tratamiento. Los analitos que hay en la tabla 15.4 son parte del perfil de control crítico de los componentes químicos de la sangre. Todos los analitos de la tabla se pueden medir electroquímicamente. Los electrodos selectivos son el mejor método para determinar Na^+, K^+, Cl^-, pH y P_{CO_2}.[20] El sistema «Chem7» cubre el 70% de los ensayos que se desarrollan en el laboratorio de un hospital. Sirve para medir Na^+, K^+, Cl^-, CO_2 total, glucosa, urea y creatinina, cuatro de los cuales se determinan mediante electrodos selectivos de iones.

En EE.UU. se hacen más de 200 millones de ensayos clínicos de K^+ cada año con electrodos selectivos de iones.

La mayor parte de los electrodos selectivos se pueden clasificar en alguna de las siguientes clases:

1. *Membranas de vidrio* para H^+ y ciertos cationes monovalentes.
2. *Electrodos de estado sólido,* basados en cristales de sales inorgánicas.
3. *Electrodos basados en líquidos,* que usan una membrana hidrófoba saturada con un intercambiador líquido hidrófobo.
4. *Electrodos compuestos,* con un electrodo selectivo a una especie, separado por una membrana, que es capaz de separar esa especie de otras, o que genera la especie en una reacción química.

Comentaremos los tres últimos tipos de electrodos, después de definir los términos que caracterizan la selectividad de un electrodo.

Tabla 15.4 Perfil de parámetros clínicos críticos

Función	Analito
Conducción	K^+, Ca^{2+}
Contracción	Ca^{2+}, Mg^{2+}
Nivel energético	glucosa, P_{O_2}, lactato, hematocrito
Ventilación	P_{O_2}, P_{CO_2}
Perfusión	lactato, SO_2%, hematocrito
Ácido-base	pH, P_{CO_2}, HCO_3^-
Osmolalidad	Na^+, glucosa
Balance de electrolitos	Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}
Función renal	nitrógeno de urea en sangre, creatinina

FUENTE: C. C. YOUNG, «Evolution of Blood Chemistry Analyzers Based on Ion Selective Electrodes», *J. Chem. Ed.,* **1997**, *74*, 177.

Coeficiente de selectividad

Ningún electrodo responde exclusivamente a un solo ion, ni siquiera el electrodo de vidrio de pH, que es el más selectivo de ellos. Los iones sodio son la principal especie interferente, pero su efecto en la lectura de pH es sólo significativa cuando $[H^+] \lesssim 10^{-12}$ M y $[Na^+] \gtrsim 10^{-2}$ M (figura 15.15).

Un electrodo usado para medir A también responde a X. El **coeficiente de selectividad** expresa la respuesta relativa del electrodo a diferentes especies de la misma carga:

$$\textit{Coeficiente de selectividad:} \quad k_{A,X} = \frac{\text{respuesta a X}}{\text{respuesta a A}} \qquad \textbf{(15.5)}$$

Cuanto menor es el coeficiente de selectividad, menos interfiere A. Un electrodo selectivo de potasio que usa el quelante valinomicina como intercambiador líquido tiene los siguientes coeficientes de selectividad $k_{K^+,Na^+} = 1 \times 10^{-5}$, $k_{K^+,Cs^+} = 0{,}44$ y $k_{K^+,Rb^+} = 2{,}8$. Estos coeficientes nos indican que el Na^+ apenas interfiere en la determinación de K^+, pero en cambio el Cs^+ y el Rb^+ interfieren mucho. De hecho, el electrodo responde mejor al Rb^+ que al K^+.

En presencia de iones interferentes de la misma carga que el ion primario, la respuesta del electrodo obedece a la siguiente ecuación[9,21]

$$\textit{Respuesta del electrodo selectivo:} \quad E = \text{constante} \pm \beta \frac{0{,}059\,16}{n} \log\left[\mathcal{A}_A + \sum_X (k_{A,X}\mathcal{A}_X)\right] \qquad \textbf{(15.6)}$$

donde $\mathcal{A}_A$ es la actividad del ion primario (A), $\mathcal{A}_X$ es la actividad de la especie interferente (X), $k_{A,X}$ es el coeficiente de selectividad, y n la carga del ion A. Si el electrodo selectivo se conecta al terminal positivo del potenciómetro, el signo de delante del término logarítmico es positivo si A es un catión, y negativo si A es un anión. El valor de β es próximo a 1 en la mayoría de los electrodos.

Ejemplo Uso de los coeficientes de selectividad

Un electrodo selectivo de ion fluoruro tiene un coeficiente de selectividad $k_{F^-,OH^-} = 0{,}1$, ¿Cuál será la variación de potencial de electrodo cuando una disolución de F^- $1{,}0 \times 10^{-4}$ M pasa de pH 5,5 a pH 10,5?

SOLUCIÓN Usando la ecuación 15.6 con $\beta = 1$, el potencial, para una concentración despreciable de OH^- a pH 5,5, es

$$E = \text{constante} - 0{,}059\ 16 \log[1{,}0 \times 10^{-4}] = \text{constante} + 236{,}6 \text{ mV}$$

A pH 10,50, $[OH^-] = 3{,}2 \times 10^{-4}$ M de tal modo que el potencial del electrodo

$$E = \text{constante} - 0{,}059\ 16 \log\left[1{,}0 \times 10^{-4} + (0{,}1)(3{,}2 \times 10^{-4})\right]$$
$$= \text{constante} + 229{,}5 \text{ mV}$$

La variación de potencial es 229,5 – (236,7) = –7,1 mV, que es bastante significativa. Si no se tuviera en cuenta el cambio de pH, se creería que la concentración de F^- había aumentado en un 32%.

Repaso: Cómo funcionan los electrodos selectivos de iones

En la figura 15.8, los iones del analito están en equilibrio con los centros activos del intercambiador iónico que hay en la superficie exterior de la membrana selectiva de iones. La difusión de los iones del analito hacia fuera de la membrana crea un desajuste de cargas (es decir, una diferencia de potencial eléctrico a través de la interfase entre la membrana y la disolución del analito. Los cambios de concentración del ion analito en la disolución modifican la diferencia de potencial a través del límite exterior de la membrana selectiva de iones. Usando una curva de calibrado se puede relacionar la diferencia de potencial con la concentración del analito.

El ion del analito debe establecer un equilibrio de intercambio iónico en la superficie de la membrana selectiva de iones. Cualquier otro ion que se una a los mismos sitios interfiere en la medida.

Electrodos de estado sólido

En la figura 15.16 se muestra un **electrodo selectivo de iones de estado sólido** basado en un cristal inorgánico. Un electrodo de este tipo muy conocido es el electrodo de fluoruro, que emplea un cristal de LaF_3 dopado con Eu^{3+}. *Dopar* significa añadir una pequeña cantidad de Eu^{3+} en lugar de La^{3+}. La disolución interior es NaF 0,1 M y NaCl 0,1 M. El electrodo de F^- se usa para controlar de forma continua la fluoración de abastecimiento de aguas municipales.[22]

Para conducir una pequeña corriente eléctrica, el F^- migra a través del cristal de LaF_3, como se muestra en la figura 15.17. Dopando el LaF_3 con EuF_2 se crean vacantes aniónicas dentro del cristal. Un ion de fluoruro adyacente a una vacante puede ocuparla por difusión, dejando atrás una nueva vacante. De esta manera los F^- difunden de un lado a otro.

Por analogía con el electrodo de pH, se puede describir la respuesta del electrodo de esta forma:

Respuesta del electrodo de F^-:
$$E = \text{constante} - \beta(0{,}059\ 16) \log \mathcal{A}_{F^-}(\text{fuera}) \qquad \textbf{(15.7)}$$

donde β es próximo a 1. La ecuación 15.7 tiene signo contrario al de la ecuación 15.4 delante del término logarítmico, porque esta ecuación se aplica a aniones, y la otra a cationes. El electrodo de fluoruro da una respuesta nernstiana en un intervalo de concentraciones, aproximadamente, desde 10^{-6} M hasta 1 M (figura 15.18). El electrodo responde mejor al F^-

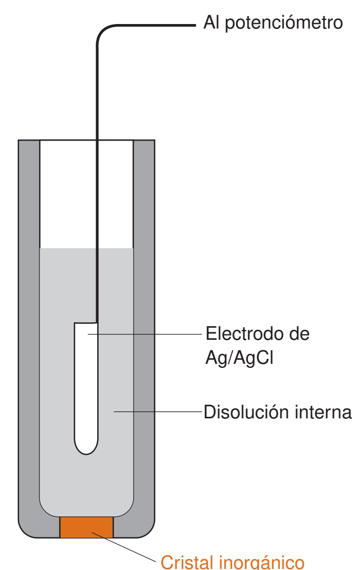


Figura 15.16 Diagrama esquemático de un electrodo selectivo de iones que utiliza un cristal de sal inorgánica como membrana selectiva.

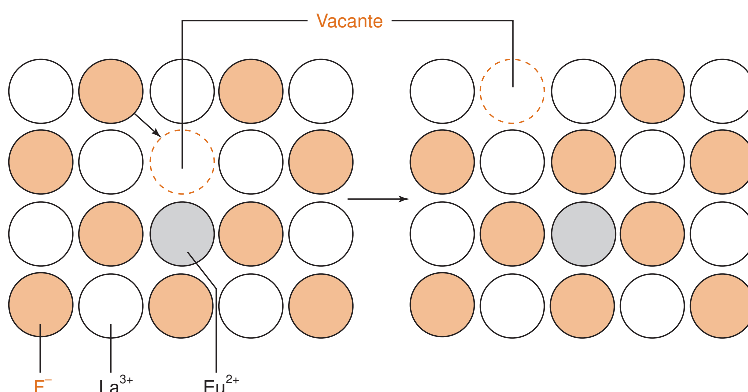


Figura 15.17 Migración del ion F^- dentro de LaF_3 dopado con EuF_2. Dado que el ion Eu^{2+} tiene una carga menos que el La^{3+} se produce un hueco aniónico por cada Eu^{2+}. Un ion F^- vecino puede pasar a ocupar el hueco, moviéndose así el hueco a otro lugar. La repetición de este proceso mueve el ion F^- a través de la red.

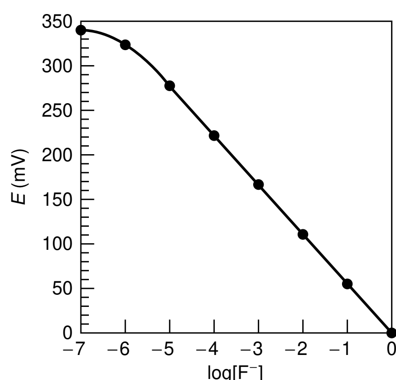


Figura 15.18 Curva de calibrado del electrodo selectivo del ion fluoruro. [Datos de M. S. Frant y J. W. Ross, Jr., «Electrode for Sensing Fluoride Ion Activity in Solution», *Science* **1966**, *154*, 1553.]

que a otros iones, con un factor mayor de 1000. La única especie interferente es el OH^-, para el que el coeficiente de selectividad $k_{F^-,OH^-} = 0{,}1$. A pH bajos, el F^- se convierte en HF ($K_a = 3{,}17$), al que el electrodo es insensible.

Un procedimiento de rutina para medir F^- consiste en diluir la muestra con un tampón de fuerza iónica elevada, que contenga ácido acético, citrato sódico, NaCl y NaOH, y ajustando el pH a 5,5. El tampón mantiene a patrones y muestras problema a fuerza iónica constante, de forma que se mantienen constantes los coeficientes de actividad en todas las disoluciones (y por tanto se pueden ignorar).

$$E = \text{constante} - \beta(0{,}059\,16)\log[F^-]\gamma_{F^-}$$
$$= \underbrace{\text{constante} - \beta(0{,}059\,16)\log\gamma_{F^-}} - \beta(0{,}059\,16)\log[F^-]$$

La expresión es constante, porque γ_{F^-} es constante, a fuerza iónica constante

A pH 5,5, el OH^- no interfiere, y apenas se forma HF. Los iones citrato forman complejos con los iones Fe^{3+} y Al^{3+}, que de otra forma interferirían en el análisis.

Ejemplo Respuesta de un electrodo selectivo

Cuando se sumerge un electrodo selectivo de fluoruro en una disolución estándar (mantenida a fuerza iónica constante con $NaNO_3$ 0,1 M), se observan los siguientes potenciales (frente a S.C.E.)

$[F^-]$ (M)	E (mV)
$1{,}00 \times 10^{-5}$	100,0
$1{,}00 \times 10^{-4}$	41,5
$1{,}00 \times 10^{-3}$	−17,0

Como la fuerza iónica es constante, la respuesta debe depender del logaritmo de la *concentración* de F^-. Hallar la concentración de F^- en una muestra que da un potencial de 0,0 mV.

SOLUCIÓN Intentamos ajustar los datos de calibrado a la ecuación 15.7:

$$\underset{y}{E} = m\,\underbrace{\log[F^-]}_{x} + b$$

Al representar E frente a $[F^-]$, se obtiene una recta de pendiente −58,5 mV, y una ordenada en el origen de −192,5 mV. Haciendo $E = 0{,}0$ mV, y despejando, podemos hallar la concentración de F^-

$$0{,}0 = (-58{,}5)\log[F^-] - 192{,}5 \quad \Rightarrow \quad [F^-] = 5{,}1 \times 10^{-4}\text{ M}$$

Otro conocido electrodo de cristal inorgánico utiliza como membrana Ag_2S. Este electrodo responde a Ag^+ y a S^{2-}. Dopando al electrodo con CuS, CdS o PbS, es posible preparar electrodos sensibles a Cu^{2+}, Cd^{2+} o Pb^{2+}, respectivamente (tabla 15.5)[23].

La figura 15.19 ilustra el mecanismo mediante el cual un cristal responde selectivamente a ciertos iones. Los cristales hexagonales de CdS se pueden cortar de modo que dejen expuestos planos de átomos de cadmio o de azufre. El plano de átomos de cadmio de la

Tabla 15.5 Propiedades de electrodos selectivos de estado sólido

Ion	Intervalo de concentración (M)	Material de la membrana	Intervalo de pH	Especies interferentes
F^-	10^{-6}–1	LaF_3	5–8	OH^-(0,1 M)
Cl^-	10^{-4}–1	AgCl	2–11	CN^-, S^{2-}, I^-, $S_2O_3^{2-}$, Br^-
Br^-	10^{-5}–1	AgBr	2–12	CN^-, S^{2-}, I^-
I^-	10^{-6}–1	AgI	3–12	S^{2-}
SCN^-	10^{-5}–1	AgSCN	2–12	S^{2-}, I^-, CN^-, Br^-, $S_2O_3^{2-}$
CN^-	10^{-6}–10^{-2}	AgI	11–13	S^{2-}, I^-
S^{2-}	10^{-5}–1	Ag_2S	13–14	

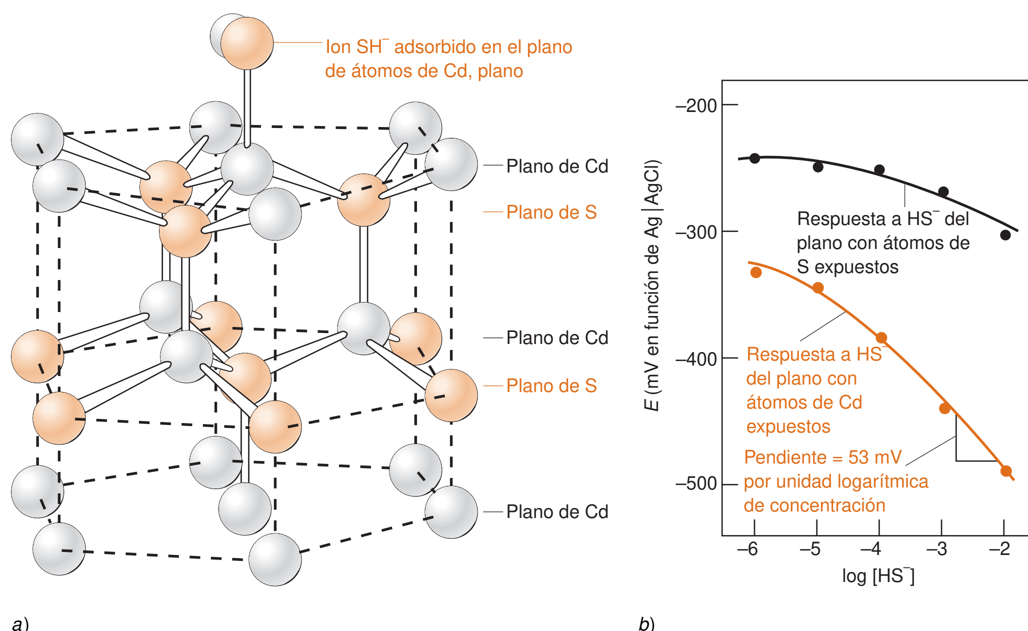


Figura 15.19 *a*) Estructura del cristal de CdS hexagonal, mostrando planos alternados de Cd y S a lo largo del eje vertical (eje c del cristal). Se ve un ion HS^- adsorbido en el plano superior de Cd. *b*) Respuesta potenciométrica de las caras expuestas del cristal a HS^-. [Tomado de K. Uosaki, Y. Shigematsu, H. Kita, Y. Umezawa y R. Souda, «Crystal-Face-Specific Response of a Single-Crystal Cadmium Sulfide Based Ion-Selective Electrode», *Anal. Chem.,* **1989**, *61*, 1980.]

figura 15.19a adsorbe selectivamente iones HS^-, mientras que el plano que pone al descubierto átomos de azufre no interacciona fuertemente con HS^-. La figura 15.19b muestra una respuesta casi ideal de la cara expuesta de cadmio a los iones HS^-, y en cambio se observa sólo una débil respuesta cuando se expone la cara de azufre. Se observa un comportamiento contrario frente a los iones Cd^{2+}. La respuesta parcial de la cara S al HS^- en la curva superior se atribuye a aproximadamente un 10% de los átomos expuestos que son realmente Cd en lugar de S.

Electrodos selectivos de iones basados en líquidos

Un **electrodo selectivo de iones basado en un líquido** utiliza un portador móvil para transportar un ion determinado a través de una membrana, que está impregnada con una disolución del portador. El electrodo selectivo de calcio de la figura 15.20 es similar al electrodo de estado sólido de la figura 15.16, excepto en que el cristal sólido está sustituido por una membrana saturada de un intercambiador líquido hidrófobo (un quelante de calcio). La disolución del intercambiador se aloja en un depósito alrededor del electrodo interno de plata-cloruro de plata. El ion calcio es transportado selectivamente a través de la membrana, y de esta forma se establece un voltaje, que responde a la diferencia de la actividad de Ca^{2+} entre la muestra y la disolución interna:

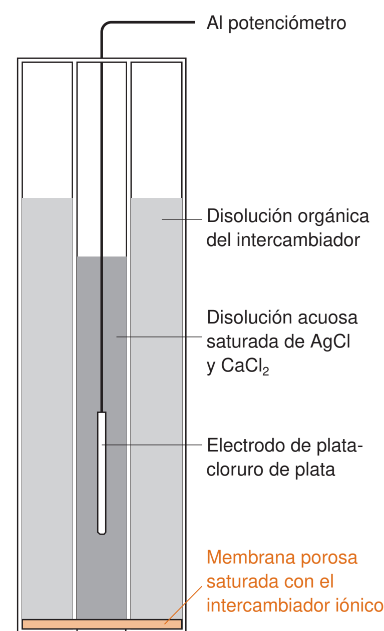


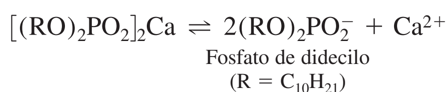
Figura 15.20 Construcción de un electrodo selectivo de calcio basado en un intercambiador líquido.

Respuesta del electrodo de Ca^{2+}:

$$E = \text{constante} + \beta\left(\frac{0{,}059\ 16}{2}\right)\log \mathcal{A}_{Ca^{2+}}(\text{fuera}) \quad \textbf{(15.8)}$$

donde β es próximo a 1,00. Advertir que la ecuación 15.8 y 15.7 tienen signos diferentes delante del término logarítmico, porque una se refiere a un catión y la otra a un anión. Advertir también que la carga del ion calcio exige un factor de 2 en el denominador antes del logaritmo.

El intercambiador iónico en un electrodo de Ca^{2+} es didecilfosfato de calcio disuelto en fosfonato de dioctifenilo. El anión fosfato de didecilo se une al Ca^{2+}, y lo transporta a través de la membrana:



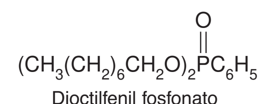


Tabla 15.6 Propiedades de electrodos selectivos de iones basados en un líquido

Ion	Intervalo de concentración (M)	Portador	Disolvente del portador	Intervalo de pH	Especies interferentes
Ca^{2+}	10^{-5}–1	Didecilfosfato de calcio	Fosfonato de dioctifenilo	6–10	Zn^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}
K^+	10^{-6}–1	Valinomicina	Sebacato de dioctilo	4–9	Rb^+, Cs^+, NH_4^+
NO_3^-	10^{-5}–1	Nitrato de tridodecilhexadecilamonio	Octil-2-nitrofenil éter	3–8	ClO_4^-, I^-, ClO_3^-, Br^-, HS^-, CN^-
ClO_4^-	10^{-5}–1	Perclorato de hierro(II) tris (1,10-fenantrolina sustituida)	*p*-Nitrocimeno	4–10	I^-, NO_3^-, Br^-
BF_4^-	10^{-5}–1	Tetrafluoborato de níquel(II) tris (1,10-fenantrolina sustituida)	*p*-Nitrocimeno	2–12	NO_3^-

La interferencia más importante del electrodo de Ca^{2+} se debe a Zn^{2+}, Fe^{2+}, Pb^{2+} y Cu^{2+}, pero también interfieren altas concentraciones de Sr^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+} y Na^+. Para un electrodo determinado de Ca^{2+}, $k_{Ca^{2+},Fe^{2+}} = 0{,}8$ y $k_{Ca^{2+},Mg^{2+}} = 0{,}01$. La interferencia de H^+ es importante por debajo de pH 4. La tabla 15.6 describe otros electrodos selectivos de iones basados en un líquido.

El electrodo selectivo de heparina, comentado en la introducción del capítulo, es similar al electrodo de Ca^{2+}, con la diferencia de que el intercambiador que empapa la membrana es cloruro de tridodecilmetilamonio, $(C_{12}H_{25})_3NCH_3^+Cl^-$. El cloruro de la membrana se intercambia con la heparina cargada negativamente.

Extraordinaria mejora de los límites de detección de electrodos selectivos de iones

La curva en trazo negro de la figura 15.21 es típica de muchos electrodos selectivos de iones basados en un líquido. La respuesta de ese electrodo de Pb^{2+} llega hasta una concentración de analito de aproximadamente, 10^{-6} M. El electrodo detecta cambios de concentración por encima de 10^{-6} M, pero no por debajo de esa concentración. La disolución del compartimiento interno del electrodo contiene $PbCl_2$ 0,5 mM.

Los tampones de iones metálicos se tratan al final del apartado 15.7. El tampón para este electrodo se describe en el problema 15.43.

La curva en color de la figura 15.21 se obtuvo con los mismos componentes de electrodo, pero cambiando la disolución interna de relleno por una *de tampón de ion metálico* (apartado 15.7) que fija $[Pb^{2+}]$ a 10^{-12} M. De esta forma, el electrodo responde a cambios de concentración de Pb^{2+} hasta aproximadamente 10^{-11} M.

Se consiguen mejoras semejantes de límites de detección con los electrodos selectivos de Ca^{2+} y Ag^+ cuando disminuyen las concentraciones internas del electrodo.

La sensibilidad de los electrodos selectivos de iones basados en un líquido ha estado limitada por la pérdida del ion primario (Pb^{2+} en este caso) de la disolución interna de relleno a través de la membrana del intercambiador iónico. Esas pérdidas ocasionan una concentración sustancial de ion primario en la superficie externa de la membrana intercambiadora que está en contacto con el analito.[24] Si la concentración del analito está por debajo de 10^{-6} M, la pérdida del electrodo mantiene una concentración efectiva de cerca de 10^{-6} M

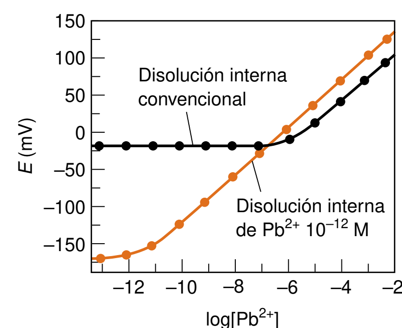


Figura 15.21 Respuesta de un electrodo basado en líquidos selectivo al ion Pb^{2+} con una disolución interna convencional (*curva en negro*), que contiene Pb^{2+} 0,5 mM, o con disolución interna de tampón de ion metálico (curva coloreada), de concentración $[Pb^{2+}] = 10^{-12}$ M. [Tomado de T. Sokalski, A. Ceresa, T. Zwickl y E. Pretsch, «Large Improvement of the Lower Detection Limit of Ion-Selective Polymer Membrane Electrodes», *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 11347.]

en la superficie exterior del electrodo. Disminuyendo la concentración del ion primario dentro del electrodo, la concentración por pérdidas en la cara exterior de la membrana se reduce en muchos órdenes de magnitud y consecuentemente disminuye el límite de detección. La sensibilidad de un electrodo de estado sólido no puede disminuir cambiando la disolución de relleno, porque la concentración del analito está regida por la solubilidad del cristal de la sal inorgánica que constituye la membrana sensible al ion.

La respuesta del electrodo con una disolución de relleno de 10^{-12} M de Pb^{2+} está limitada por la interferencia de las pérdidas de Na^+ de la disolución interna, que contiene Na_2EDTA 0,05 M del tampón del ion metálico. Cuando la disolución de relleno se tampona a Pb^{2+} 10^{-12} M, el coeficiente de selectividad aparente (ecuación 15.5) disminuye de 1 a 5 órdenes de magnitud respecto de la mayoría de cationes interferentes. No solamente mejora el límite de detección del Pb^{2+} en un factor de 10^5, sino que la selectividad observada para el Pb^{2+} frente a otros cationes aumenta en varios órdenes de magnitud.

Electrodos compuestos

Los **electrodos compuestos** contienen un electrodo convencional rodeado de una membrana que aísla (o genera) el analito al que responde el electrodo. La figura 15.21 muestra un electrodo sensible a CO_2 gas. Consta de un electrodo conocido de pH, rodeado de una disolución de electrolito encerrado por una membrana de goma, teflón o polietileno. Un electrodo de referencia plata-cloruro de plata está sumergido en la disolución de electrolito. Cuando el CO_2 difunde a través de la membrana semipermeable, disminuye el pH en el compartimiento del electrolito. La respuesta del electrodo a la variación de pH es una medida de la concentración de CO_2 fuera del electrodo.[25] Otros gases ácidos o básicos, como NH_3, SO_2, H_2S, NO_x (óxidos de nitrógeno) y HN_3 (ácido hidrazoico) pueden detectarse de la misma manera. Estos electrodos se pueden usar para medir gases en disolución o *en fase gaseosa.*

Los gases ácidos o básicos pueden ser detectados con un electrodo de pH rodeado de un electrolito y recubierto de una membrana permeable a gases.

Se han ideado numerosos electrodos compuestos que usan *enzimas.*[26,27] Estos dispositivos contienen un electrodo convencional, cubierto de un enzima que cataliza una reacción del analito. El producto de la reacción es detectado por el electrodo.

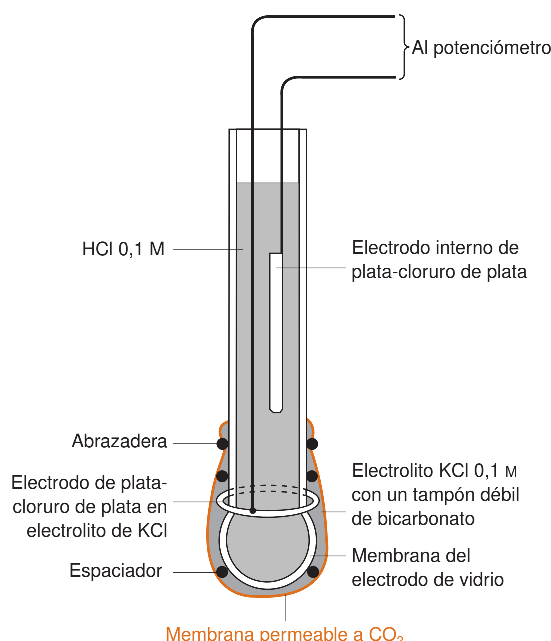


Figura 15.22 Diagrama esquemático de un electrodo sensible a CO_2 gas. En cualquier electrodo sensible a gases, la membrana se debe mantener tensa y la fina capa de electrolito debe mantenerse en contacto con la membrana y el electrodo de vidrio.

15.7 Utilización de los electrodos selectivos de iones

Ventajas de los electrodos selectivos de iones:

1. Respuesta lineal al log $\mathcal{A}$ en un amplio intervalo
2. No destructivo
3. No contaminante
4. Tiempo de respuesta breve
5. No afectado por el color o la turbidez

Un error de 1 mV en el potencial corresponde a un error del 4% en la actividad de un ion monovalente. Un error de 5 mV corresponde a un error del 22%. El error relativo para iones divalentes se duplica, y para trivalentes se triplica.

Los electrodos responden a la *actividad del ion no complejado*. Si se mantiene constante la fuerza iónica, la concentración es proporcional a la actividad y el electrodo mide la concentración.

Los electrodos selectivos de iones responden de forma lineal al logaritmo de la actividad del analito a lo largo de cuatro a seis órdenes de magnitud de actividad. Los electrodos no consumen analito, y apenas contaminan la muestra. El tiempo de respuesta es de unos segundos o minutos, de forma que se pueden utilizar para controlar corrientes de fluidos en aplicaciones industriales. El color o la turbidez no interfieren en el funcionamiento de los electrodos. Se pueden utilizar microelectrodos en sitios inaccesibles, como el interior de células vivas.

La precisión raramente es mejor del 1%; por lo general, peor. Los electrodos se pueden contaminar con proteínas u otros solutos orgánicos, que ocasionan respuestas lentas y con deriva. Ciertos iones interfieren o envenenan los electrodos. Algunos electrodos son frágiles y tienen una vida limitada.

Los electrodos responden a la *actividad* del ion del analito *no complejado*. Por tanto, no debe haber presentes ligandos, o se les debe enmascarar. Puesto que normalmente deseamos conocer concentraciones, no actividades, se usan a menudo sales para llevar todos los patrones y muestras a una fuerza iónica alta y constante. Si los coeficientes de actividad permanecen constantes, el potencial del electrodo está relacionado directamente con la concentración.

Adición de patrón con electrodos selectivos de iones

Cuando se usan electrodos selectivos de iones, es importante que la composición de la disolución del estándar se aproxime lo mejor posible a la composición de la muestra que se analiza. El medio en el que está el analito se llama **matriz**. En los casos en que la matriz es compleja o no se conoce, se puede usar el método de la **adición de patrón** (apartado 5-3). Esta técnica consiste en medir el potencial de la muestra problema, y luego en hacer una segunda medida, después de añadir un pequeño volumen de una disolución patrón, de forma que no varíe la fuerza iónica de la muestra. La variación de potencial nos indica cómo responde el electrodo al analito, y cuánto analito había en la disolución original. Se podría añadir justo una alícuota del patrón, pero es más exacto añadir sucesivamente varias alícuotas y usar un procedimiento gráfico para extrapolar a 0 la concentración de la muestra. La mejor forma de hacer la adición de patrón es mediante adiciones que aumenten de 1,5 a 3 veces la concentración original del analito.

En la ecuación 15.9:
- R = constante de gases
- T = temperatura (K)
- n = carga del ion a detectar
- F = constante de Faraday ($9{,}648\ 534\ 15 \times 10^4$ C/mol)

El procedimiento gráfico se basa en la ecuación de la respuesta del electrodo selectivo, que se puede escribir de la siguiente forma

$$E = k + \beta\left(\frac{RT\ln 10}{nF}\right)\log[\mathrm{X}] \quad (15.9)$$

donde E es la lectura del medidor en voltios y [X] la concentración del analito. La lectura es la diferencia de potencial del electrodo selectivo y el electrodo de referencia. Las constantes k y β dependen en concreto del electrodo selectivo utilizado. El factor $(RT/F)\ln 10$ es 0,059 16 V a 298,15 K. Si $\beta = 1$, la respuesta es nernstiana. Se puede abreviar el término $(\beta RT/nF)\log 10$ como S.

Supongamos que el volumen inicial de la muestra es V_0 y que la concentración inicial del analito es C_x. Supongamos, asimismo, que el volumen del patrón añadido es V_s y la concentración del estándar c_s. La concentración total del analito después de añadir el estándar será $(V_0 c_x + V_s c_s) / (V_0 + V_s)$. Sustituyendo esta expresión en lugar de [X] en la ecuación 15.9 y haciendo algunas transformaciones se obtiene

Gráfico de la adición de patrón en un electrodo selectivo de iones

$$\underbrace{(V_0 + V_S)\,10^{E/S}}_{y} = \underbrace{10^{k/S}\,V_0 c_X}_{b} + \underbrace{10^{k/S}\,c_S}_{m}\,\underset{x}{V_S} \quad (15.10)$$

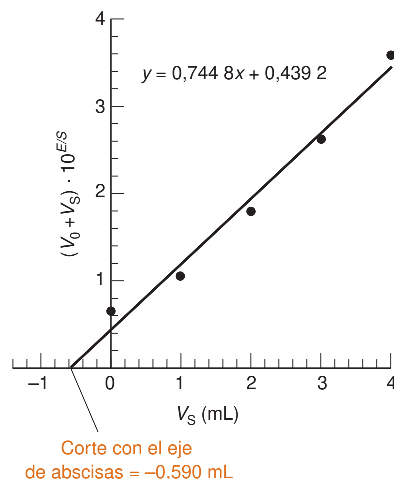


Figura 15.23 Gráfico del método de la adición de patrón para un electrodo selectivo de iones basado en la ecuación 15.10. [Datos tomados de G. Li, B. J. Polk, L. A. Meazell y D. W. Hatchett, «ISE Analysis of Hydrogen Sulfide in Cigarette Smoke», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 1049.]

La representación de $(V_0 + V_S)10^{E/S}$ en el eje y frente a V_S en el eje x tiene pendiente $m = 10^{k/S} c_s$ y ordenada en el origen $10^{k/S}V_0c_X$. La abscisa en el origen se halla haciendo $y = 0$:

$$\text{Abscisa en el origen} = -\frac{b}{m} = -\frac{10^{k/S}V_0c_X}{10^{k/S}c_S} = -\frac{V_0c_X}{c_S} \quad (15.11)$$

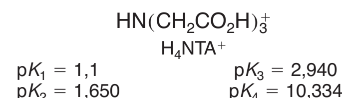
La ecuación 15.11 nos da la concentración de la muestra, c_X, a partir de V_0, c_S y la abscisa en el origen. La figura 15.23 es un ejemplo de un gráfico de la ecuación 15.10 usada en el ejercicio 15.F.

Una limitación de la adición de patrón con electrodos selectivos de iones es que no se puede medir β en la ecuación 15.9 de una matriz desconocida. Se podría medir β en una serie de disoluciones patrón (que no contuvieran el analito) y usar este valor para calcular S en la función $(V_0 + V_S)\,10^{E/S}$ de la ecuación 15.10. Otro procedimiento consiste en añadir a la muestra y a todos los estándares una matriz concentrada conocida de manera que la matriz sea esencialmente la misma en todas las disoluciones.

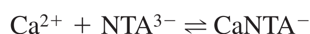
Los recipientes de vidrio no se pueden utilizar con disoluciones muy diluidas, porque los iones se adsorben en el vidrio. Para estas disoluciones son mejores las botellas de plástico. La adición de un ácido fuerte (0,1–1 M) a cualquier disolución minimiza la adsorción de los cationes en las paredes del recipiente, porque el ion H^+ compite con los otros cationes por los lugares de intercambio.

Tampones de iones metálicos

No tiene sentido diluir $CaCl_2$ hasta una concentración 10^{-6} M cuando se pretende estandarizar un electrodo selectivo. A esta concentración tan baja, el ion Ca^{2+} desaparece, bien porque se adsorbe en el vidrio, bien porque reacciona con impurezas. Una alternativa es preparar un **tampón de ion metálico** a partir del metal y de un ligando apropiado. Por ejemplo, consideremos la reacción de Ca^{2+} con el ácido nitrilotriacético (NTA) a un pH suficientemente alto, para que el NTA se encuentre totalmente en su forma básica (NTA^{3-}):



Si el pH no fuera suficientemente alto para que todo el ligando se encontrase en la forma NTA^{3-}, habría que calcular la fracción que se encuentra en la forma NTA^{3-} usando la ecuación 15.12. Este tratamiento se usa con el $\alpha_{Y^{4-}}$ para EDTA en el apartado 13.2.



$$Ca^{2+} + NTA^{3-} \rightleftharpoons CaNTA^-$$

$$K_f = \frac{[CaNTA^-]}{[Ca^{2+}][NTA^{3-}]} = 10^{6,46} \text{ en } KNO_3 \text{ 0,1 M} \qquad \mathbf{(15.12)}$$

Si las concentraciones de NTA^{3-} y $CaNTA^-$ son iguales en una disolución, la concentración de Ca^{2+} es

$$[Ca^{2+}] = \frac{\cancel{[CaNTA^-]}}{K_f\cancel{[NTA^{3-}]}} = 10^{-6,46}\text{ M}$$

Ejemplo Preparación de un tampón de ion metálico

¿Qué concentración debe tener una disolución de $CaNTA^-$ $1,0_0 \times 10^{-2}$, en KNO_3 0,1 M, para que la concentración de Ca^{2+} sea $1,0_0 \times 10^{-6}$ M?

SOLUCIÓN Aplicando la ecuación 15.12, resulta

$$[NTA^{3-}] = \frac{[CaNTA^-]}{K_f[Ca^{2+}]} = \frac{1,00 \times 10^{-2}}{(10^{6,46})(1,00 \times 10^{-6})} = 3,4_7 \times 10^{-3}\text{ M}$$

Estas concentraciones de $CaNTA^-$ y de NTA^{3-} son realistas.

Un tampón de ion metálico es sólo un modo de obtener una concentración $[Pb^{2+}] = 10^{-12}$ M para la disolución interna de la figura 15.21

15.8 Sensores químicos de estado sólido

Los sensores químicos de estado sólido se fabrican aplicando la misma tecnología que la de los chips en microelectrónica. La esencia de los sensores comercializados de este tipo es el transistor de efecto de campo (FET), como el electrodo de pH de la figura 15.24.

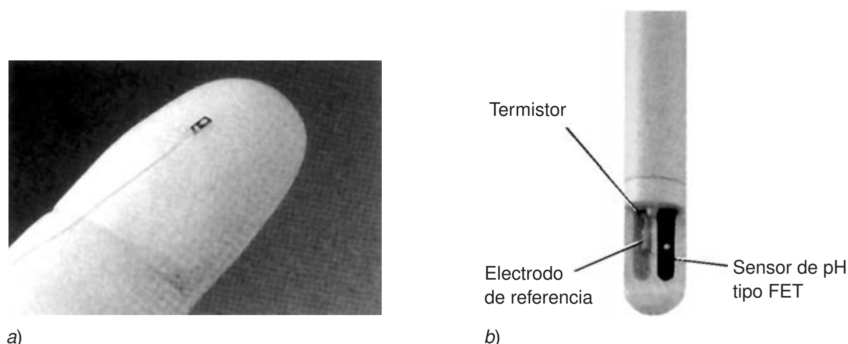


Figura 15.24 *a*) Transistor de efecto de campo sensible al pH. *b*) Electrodo combinado de pH basado en un transistor de efecto de campo. El termistor responde a la temperatura, y sirve para compensarla automáticamente. [Cortesía de Sentron, Federal Way, WA.]

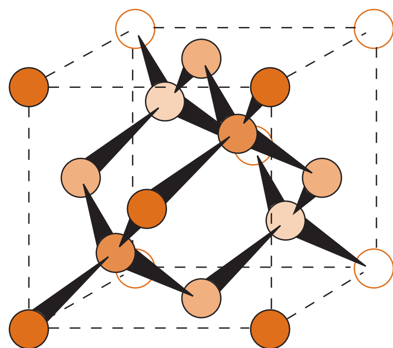


Figura 15.25 Estructura del silicio, semejante al diamante. Cada átomo está enlazado tetraédricamente a cuatro vecinos, a una distancia Si—Si de 235 pm.

Semiconductores y diodos

Los materiales **semiconductores**, como el Si (figura 15.25), el Ge o el GeAs, tienen una *resistividad* eléctrica[28] intermedia entre la de los conductores y los aislantes. Los cuatro electrones de valencia de estos materiales puros forman parte de enlaces (figura 15.26a). Una impureza de fósforo, que tiene cinco electrones de valencia, aporta un quinto **electrón de conducción** extra, que puede moverse libremente por los intersticios de la red (figura 15.26b). Una impureza de aluminio tiene un electrón enlazante menos de los necesarios y crea una vacante, llamada hueco, que se comporta como un portador de carga positiva. Cuando un electrón vecino llena un **hueco**, se crea un hueco en una posición adyacente (figura 15.26c). Un semiconductor con exceso de electrones de conducción se llama de *tipo-n*, y uno con exceso de huecos se llama de *tipo-p*.

Un **diodo** es una unión *pn* (figura 15.27a). Cuando el Si-*n* se hace negativo respecto del Si-*p*, los electrones fluyen del circuito externo hacia el Si-*n*. En la unión *pn* los electrones y los huecos se combinan. A medida que los electrones van del Si-*p* al circuito, se crean nuevos huecos en el Si-*p*. El resultado neto es que pasa corriente cuando se hace negativo Si-*n* respecto de Si-*p*. Se dice que el diodo está *polarizado positivamente*.

Si se aplica una polaridad opuesta, como se indica en la figura 15.27b, los electrones salen del Si-*n* y los huecos salen del Si-*p*, creando una *región empobrecida,* desprovista de portadores de carga en las proximidades de la unión *pn*. El diodo queda *polarizado negativamente* y no pasa corriente en dirección contraria.

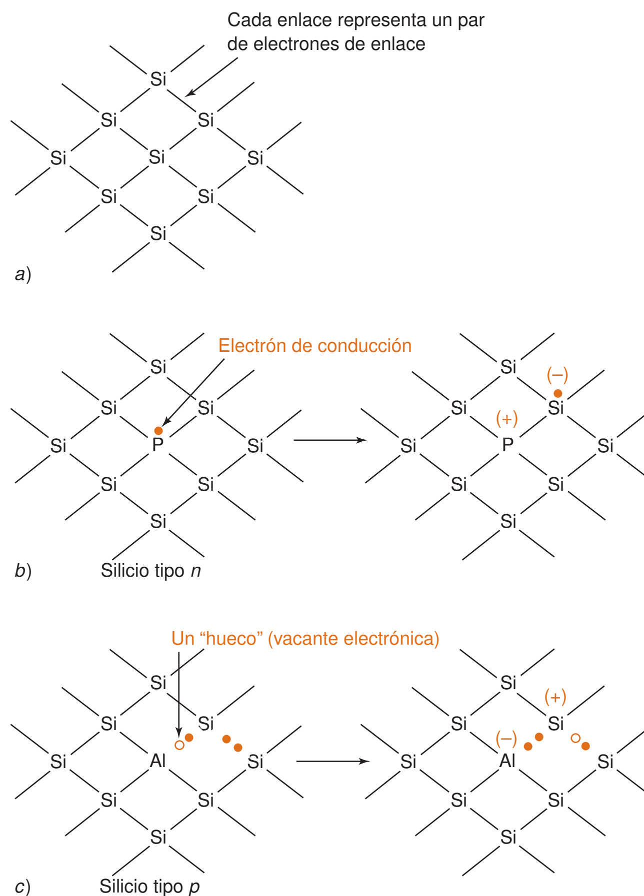


Figura 15.26 *a*) Electrones de silicio puro que intervienen en el entramado de enlaces sigma. *b*) Un átomo de impureza de fósforo aporta un electrón extra (●), que puede moverse con cierta libertad a través del cristal. *c*) Una impureza de aluminio carece de un electrón, que sería necesario para formar un enlace. El hueco (○) que produce el aluminio lo puede ocupar un electrón de un enlace vecino, con el resultado del desplazamiento del hueco a un enlace adyacente.

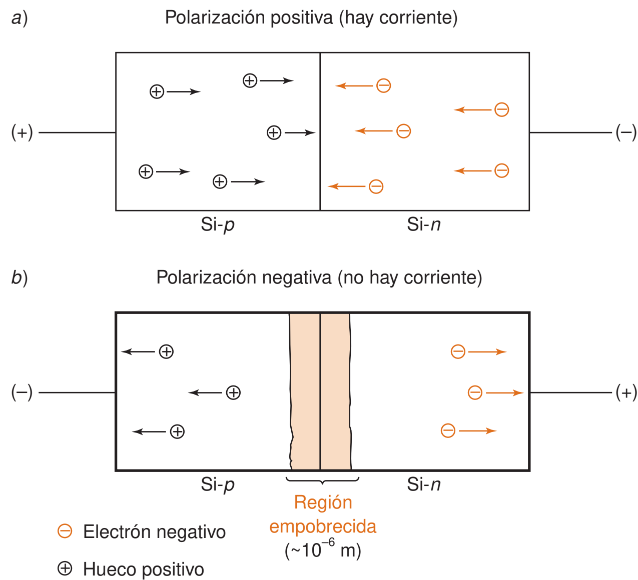


Figura 15.27 Comportamiento de una unión *pn*, mostrando *a*) que puede haber corriente en condiciones de polarización positiva, *b*) pero que no la hay si la polarización es negativa.

Se necesita una *energía de activación* para conseguir que los portadores de carga se muevan a través de un diodo. En el caso del silicio, se necesita una polarización positiva de ~0,6 V para que comience a pasar corriente. En el caso del germanio se requieren ~0,2 V.

Con voltajes moderados de polarización negativa no pasa corriente. Si el voltaje es suficientemente negativo, se produce una *ruptura*, y pasa corriente en dirección contraria.

Sensor químico basado en el transistor de efecto campo

La *base* del **transistor de efecto de campo** representado la figura 15.28 consta de una región de Si-*p* y dos regiones de Si-*n*, llamadas *fuente* y *drenaje*. Una capa superficial de aislante de SiO_2 está recubierta de un metal conductor o *puerta*, situada entre la fuente y el drenaje. La fuente y el drenaje se mantienen al mismo potencial. Cuando se aplica un voltaje entre la fuente y el drenaje (figura 15.28a), circula sólo una pequeña corriente, porque la interfase drenaje-base es una unión *pn* polarizada negativamente.

Si la puerta se hace positiva, los electrones de la base son atraídos hacia ella, y se forma un canal conductor entre la fuente y el drenaje (figura 15.28b). La corriente aumenta a medida que la puerta se hace más positiva. *El potencial de la puerta, por consiguiente, regula la corriente que pasa entre la fuente y el drenaje.*

Cuanto más positiva es la puerta, más corriente puede pasar entre la fuente y el drenaje.

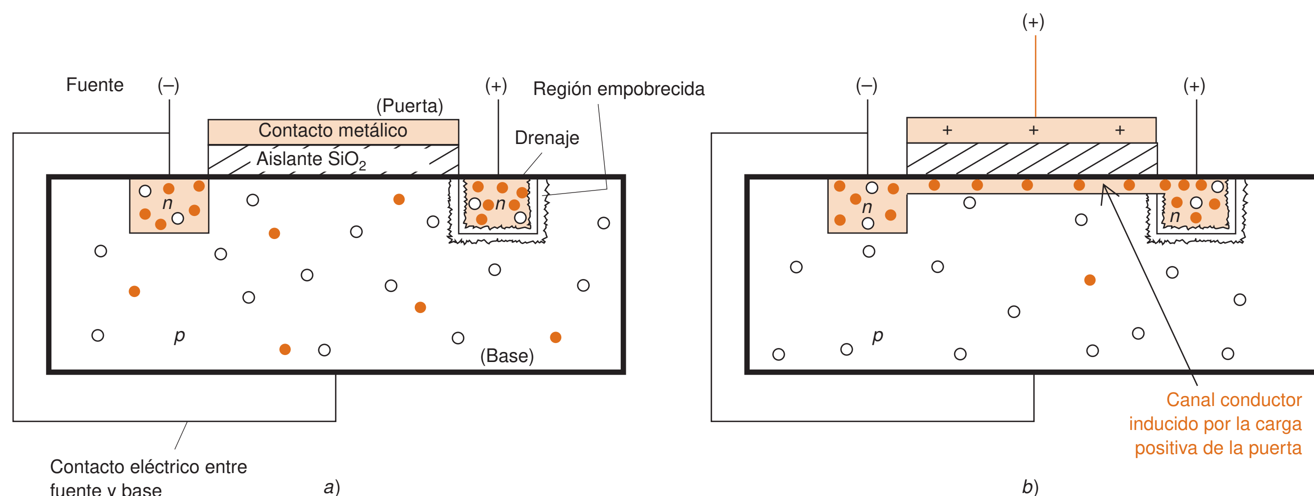


Figura 15.28 Funcionamiento de un transistor de efecto de campo. *a*) Distribución casi al azar de huecos y electrones en la base, cuando no se aplica un potencial a la puerta. *b*) Un potencial positivo aplicado a la puerta atrae electrones, que forman un canal conductor debajo de la puerta. La corriente puede circular por este canal entre la fuente y el drenaje.

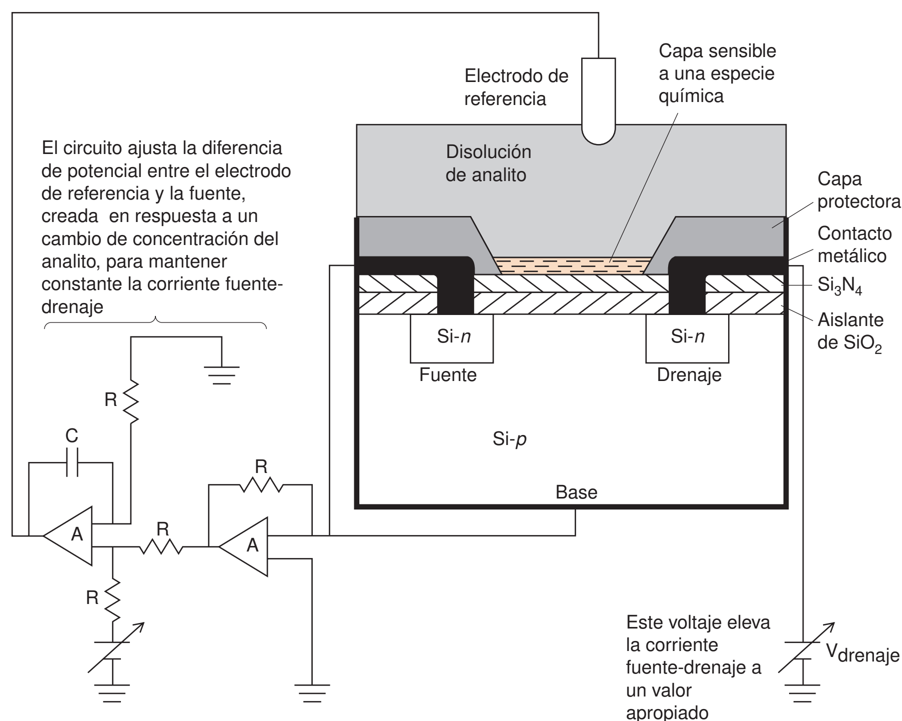


Figura 15.29 Funcionamiento de un sensor químico basado en un transistor de efecto de campo. El transistor se cubre con una capa aislante de SiO_2, y encima otra capa de Si_3N_4 (nitruro de silicio), que es impermeable a iones y mejora la estabilidad eléctrica. El circuito de la parte inferior izquierda ajusta la diferencia de potencial respecto al electrodo de referencia, en respuesta a los cambios de concentración del analito que pueda haber en la disolución, de tal manera que se mantenga constante la corriente fuente-drenaje.

El componente esencial de un sensor químico basado en un transistor de efecto de campo, como el de la figura 15.29, es la capa situada sobre la puerta, que responde a una especie química. Un ejemplo es una capa de AgBr. Cuando se expone a un disolución de $AgNO_3$, los iones Ag^+ se adsorben sobre el AgBr (figura 7.11), cargándolo positivamente y aumentando la corriente entre la fuente y el drenaje. El voltaje que debe aplicarse mediante un circuito externo para que la corriente vuelva a su valor inicial representa la respuesta del dispositivo a Ag^+. La figura 15.30 muestra que el ion Ag^+ hace más positiva la puerta, y el Br^- la hace más negativa. La respuesta es aproximadamente 59 mV para una variación de la concentración en un factor de diez. Las ventajas de un transistor son que es más pequeño (figura 15.24) y más fuerte que un electrodo selectivo de iones. Típicamente, la superficie sensible sólo mide 1 mm^2. Se han diseñado sensores químicos basados en transistores de efecto de campo para medir NH_4^+, Ca^{2+}, NO_3^-,[29] CO_2,[30] pesticidas organofosforados (límite de detección 10^{-12} M)[31], pesticidas cloroaromáticos[32] y adrenalina.[33]

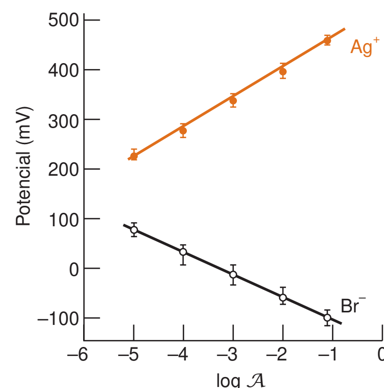


Figura 15.30 Respuesta de un transistor de efecto de campo cubierto de bromuro de plata. Las barras de error representan intervalos de confianza del 95% datos obtenidos de 195 sensores preparados con diferentes chips. [Tomado de R. P. BUCK y D. E. HACKLEMAN, «Field Effect Potentiometric Sensors», *Anal. Chem.*, **1977**, *49*, 2315.]

Términos importantes

Adición de patrón
Coeficiente de selectividad
Diodo
Electrodo combinado
Electrodo compuesto
Electrodo de calomelanos
Electrodo de calomelanos saturado (S.C.E.)
Electrodo de plata-cloruro de plata
Electrodo de referencia
Electrodo de vidrio
Electrodo indicador
Electrodo selectivo de iones
Electrodo selectivo de iones basado en un líquido
Electrodo selectivo de iones de estado sólido
Electrón de conducción
Equilibrio de intercambio iónico
Error de sodio
Especie electroactiva
Hueco
Matriz
Movilidad
Potencial de unión
Potenciometría
Semiconductor
Tampón de ion metálico
Transistor de efecto de campo

Resumen

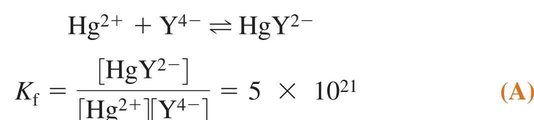
En las medidas potenciométricas, el electrodo indicador responde a los cambios de actividad del analito, y el electrodo de referencia se halla en una semicélula aparte, aportando un potencial de referencia constante. Los electrodos de referencia más utilizados son el electrodo de calomelanos y el de plata-cloruro de plata. Como electrodos indicadores de uso frecuente se pueden citar: (1) el electrodo inerte de Pt, (2) el electrodo de plata, que responde a Ag^+, haluros y otros iones que reaccionan con Ag^+, y (3) los electrodos selectivos de iones. La exactitud de las medidas potenciométricas está limitada por pequeños potenciales de unión, cuyo valor se desconoce, y que se crean en las interfases líquido-líquido.

Los electrodos selectivos de iones, incluido el electrodo de pH de vidrio, responden sobre todo a un ion que interacciona selectivamente con la membrana intercambiadora de iones del electrodo. La diferencia de potencial a través de la membrana (E) depende de la actividad ($\mathcal{A}_o$) del ion al que es sensible la membrana, y que se encuentra en la disolución exterior. A 25 °C se cumple la relación $E(\text{V}) = \text{constante} + (0{,}059\,16/n) \ln \mathcal{A}_o$ donde n es la carga del analito. La mayoría de los electrodos son sensibles a varias especies. La respuesta de un electrodo selectivo de iones en presencia de iones interferentes (X), de la misma carga que el ion primario (A), obedece a la ecuación $E = \text{constante} \pm \beta\ (0{,}059\,16/n) \log [\mathcal{A}_A + \Sigma(k_{A,X}\mathcal{A}_X)]$, donde $k_{A,X}$ es el coeficiente de selectividad de cada especie. Los electrodos selectivos de iones más comunes se pueden clasificar en electrodos de estado sólido, electrodos basados en un líquido y electrodos compuestos. Las determinaciones con electrodos selectivos de iones se hacen mediante una curva de calibrado, o mediante adición de patrón. Para conseguir y mantener pequeñas concentraciones de iones son apropiados los tampones de iones metálicos. Un transistor de efecto de campo sensible a especies químicas es un dispositivo de estado sólido, basado en una capa sensible a una especie química, y que modifica las propiedades eléctricas de un semiconductor en respuesta a cambios del entorno químico.

Ejercicios

15.A. El aparato de la figura 7.9 se usa para seguir la valoración de 100,0 mL de una disolución que contiene 50,0 mL de $AgNO_3$ 0,100 M y 50,0 mL de $TlNO_3$ 0,100 M. El valorante es NaBr 0,200 M. Supongamos que el electrodo de vidrio (que se utiliza en esta experiencia como *electrodo de referencia*) da un potencial constante de +020 0 V. El electrodo de vidrio se conecta al terminal *positivo* del pHmetro, y el hilo de plata al terminal negativo. Calcular el voltaje de la célula para cada uno de los siguientes volúmenes de NaBr añadidos, y esbozar la curva de valoración: 1,0, 15,0, 24,0, 24,9, 25,2, 35,0, 50,0 y 60,0 mL.

15.B. El aparato que se muestra en la figura (página 342) se puede usar para seguir el curso de una valoración con EDTA, y así generar curvas como las de la figura 13.8. El núcleo de la célula consta de un charco de Hg líquido, en contacto con la disolución, y un hilo de Pt. Se añade una pequeña cantidad de HgY^{2-} en equilibrio con una muy pequeña cantidad de Hg^{2+}:



$$Hg^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons HgY^{2-}$$

$$K_f = \frac{[HgY^{2-}]}{[Hg^{2+}][Y^{4-}]} = 5 \times 10^{21} \qquad \textbf{(A)}$$

En la superficie del electrodo se establece rápidamente el equilibrio $Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg(s)$, de modo que la ecuación de Nernst aplicada a la célula es

$$E = E_+ - E_- = \left(0{,}852 - \frac{0{,}059\,16}{2}\log\left(\frac{1}{[Hg^{2+}]}\right)\right) - E_- \qquad \textbf{(B)}$$

donde E es el potencial constante del electrodo de referencia. Según la ecuación A podemos escribir $[Hg^{2+}] = [HgY^{2-}]/K_f\,[Y^{4-}]$, expresión que se puede sustituir en la ecuación B para dar

$$E = 0{,}852 - \frac{0{,}059\,16}{2}\log\left(\frac{[Y^{4-}]K_f}{[HgY^{2-}]}\right) - E_-$$

$$= 0{,}852 - E_- - \frac{0{,}059\,16}{2}\log\left(\frac{K_f}{[HgY^{2-}]}\right) - \frac{0{,}059\,16}{2}\log[Y^{4-}] \qquad \textbf{(C)}$$

donde K_f es la constante de formación de HgY^{2-}. Este aparato responde a las variaciones de concentración de EDTA en las valoraciones en que se usa como reactivo valorante.

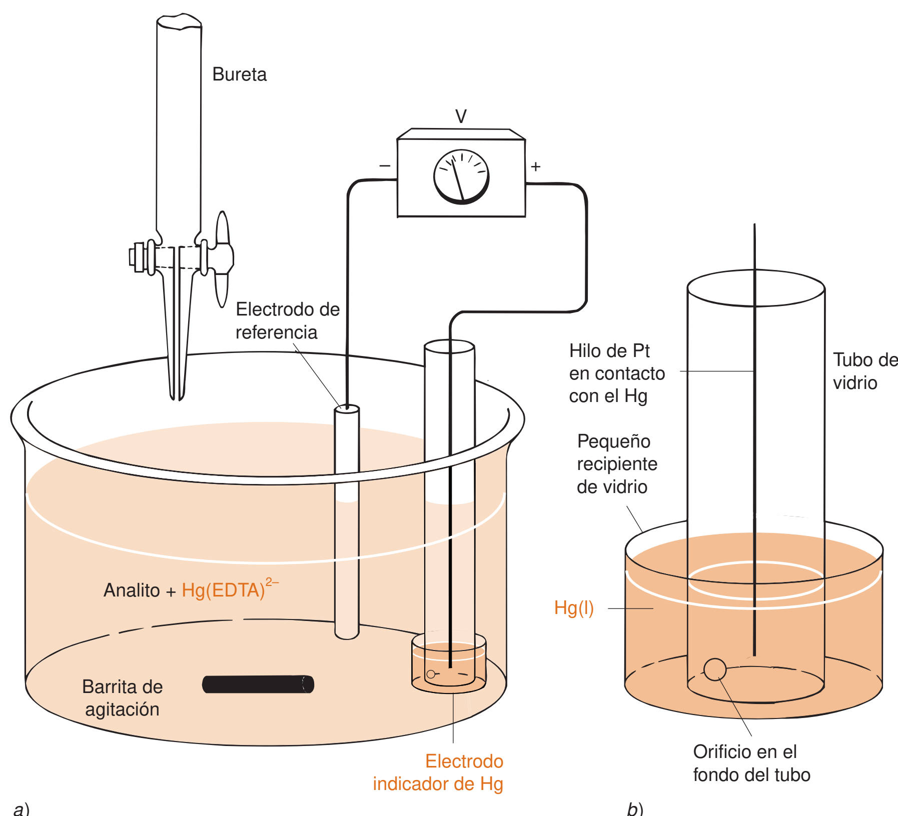


Figura para el ejercicio 15.B: *a*) Aparato para valoraciones potenciométricas con EDTA . *b*) Ampliación del electrodo de mercurio.

Supongamos que se valoran 50,0 mL de $MgSO_4$ 0,010 0 M con EDTA 0,020 0 M, usando el aparato que se muestra en la figura y un electrodo S.C.E. como electrodo de referencia. Suponer que la disolución del analito contiene $Hg(EDTA)^{2-}$ 1×10^{-4} M al principio de la valoración. Calcular el voltaje de la célula después de añadir los siguientes volúmenes de EDTA, y dibujar un gráfico representando milivoltios frente a mililitros: 0, 10,0, 20,0, 24,9, 25,0 y 26,0 mL.

15.C. Un electrodo selectivo de fluoruro de estado sólido responde a F^- pero no a HF. También responde al ion hidróxido cuando $[OH^-] \approx [F^-]/10$. Supongamos que un electrodo de fluoruro mide un potencial de +100 mV(frente a S.C.E.) cuando se le sumerge en una disolución de NaF 10^{-5} M, y +41 mV en otra disolución 10^{-4} M. Indicar de forma cualitativa cómo variará el potencial del electrodo sumergido en NaF 10^{-5} M al variar el pH en el intervalo de 1 a 13.

15.D. Un electrodo comercial selectivo del ion sodio, de membrana de vidrio, tiene un coeficiente de selectividad $k_{Na^+,H^+} = 36$. Cuando se sumerge este electrodo en NaCl 1,00 mM a pH 8,00, se registra un potencial de −38 mV (frente a S.C.E.).

***a*)** Despreciando los coeficientes de actividad y suponiendo $\beta = 1$ en la ecuación 15.6, calcular el potencial del electrodo al sumergirlo en NaCl 5,00 mM a pH 8,00.

***b*)** ¿Cuál sería el potencial en una disolución de NaCl 1,00 mM a pH 3,87? Se puede ver que el pH es una variable crítica para el electrodo de sodio.

15.E. Un electrodo sensible al gas amoniaco da los siguientes puntos de calibrado, cuando todas las disoluciones contienen NaOH 1 M.

NH_3 (M)	E (mV)	NH_3 (M)	E (mV)
$1,00 \times 10^{-5}$	268,0	$5,00 \times 10^{-4}$	368,0
$5,00 \times 10^{-5}$	310,0	$1,00 \times 10^{-3}$	386,4
$1,00 \times 10^{-4}$	326,8	$5,00 \times 10^{-3}$	427,6

Una muestra de alimento seco que pesa 312,4 mg se digiere por el procedimiento de Kjeldahl (apartado 7.2) para convertir el nitrógeno en amoniaco NH_4^+. La disolución procedente de la digestión se diluye a 1,00 litros, y se pasan 20,0 mL de la disolución diluida a un matraz volumétrico de 100,0 mL. La alícuota de 20,0 mL se trata con 10,0 mL de NaOH 10,0 M más suficiente NaI para acomplejar el catalizador de Hg procedente de la digestión, y se diluye a 100,0 mL. Utilizando un electrodo de amoniaco esta disolución da un potencial de 339,3 mV. Calcular el porcentaje de nitrógeno en la muestra de alimento.

15.F. El H_2S procedente del humo de un cigarrillo se recoge por burbujeo a través de una disolución de NaOH y se mide con un electrodo selectivo al ion sulfuro. A un volumen de 25,0 mL de disolución problema se añadieron volúmenes V_S de una disolución patrón de Na_2S 1,78 mM, y se midió la respuesta del electrodo (E).

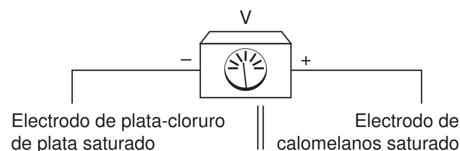
V_S (mL)	E (V)	V_S (mL)	E (V)
0	0,046 5	3,00	0,030 0
1,00	0,040 7	4,00	0,026 5
2,0ç0	0,034 4		

A partir de otra curva de calibrado, se encontró que $\beta = 0,985$ en la ecuación 15.9. Usando $T = 298,15$ K y $n = -2$ (la carga de S^{2-}), trazar un gráfico de adición de patrón con la ecuación 15.10, y hallar la concentración de sulfuro en la muestra problema.

Problemas

Electrodos de referencia

15.1. ***a***) Escribir las semirreacciones de los electrodos plata-cloruro de plata y de calomelanos.
b) Predecir el voltaje de la célula de la derecha.



15.2. Convertir los siguientes potenciales. Los electrodos de Ag | AgCl y de calomelanos están saturados con KCl.
a) 0,523 V frente a SHE = ? frente a Ag | AgCl.
b) −0,111 V frente a Ag | AgCl = ? frente a SHE.
c) −0,222 V frente a SCE = ? frente a SHE.
d) 0,023 V frente a Ag | AgCl = ? frente a SCE.
e) −0,023 V frente a calomelanos = ? frente a Ag | AgCl.

15.3. Suponiendo que en la figura 15.2 se sustituye el electrodo de plata-cloruro de plata por un electrodo de calomelanos, calcular el voltaje de la célula si $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] = 2{,}5 \times 10^{-3}$.

15.4. Utilizando un electrodo de plata-cloruro de plata se observan los siguientes potenciales:

$$E° = 0{,}222 \qquad E(\text{saturado en KCl}) = 0{,}197 \text{ V}$$

Predecir el valor de E de un electrodo saturado en KCl, sabiendo que el potencial $E°$ de un electrodo de calomelanos es 0,268 V. (La respuesta no debe coincidir con el valor 0,241 utilizado en el texto.)

15.5. Usando los siguientes potenciales, calcular la *actividad* del Cl^- en una disolución de KCl 1 M.

$$E° \text{ (electrodo de calomelanos)} = 0{,}268 \text{ V}$$
$$E(\text{electrodo de calomelanos, KCl 1 M}) = 0{,}280 \text{ V}$$

Electrodos indicadores

15.6. Se prepara una célula introduciendo un hilo de Cu y un electrodo de calomelanos saturado en una disolución de $CuSO_4$ 0,10 M. El hilo de cobre se conecta al terminal positivo de un potenciómetro, y el electrodo de calomelanos al terminal negativo.
a) Escribir la semirreacción del electrodo de Cu.
b) Escribir la ecuación de Nernst del electrodo de Cu.
c) Calcular el voltaje de la célula.

15.7. Explicar por qué un electrodo de plata puede ser indicador de Ag^+ y de haluros.

15.8. 10,0 mL de una disolución de $AgNO_3$ 0,050 0 M se valoran con NaBr 0,025 0 M en la siguiente célula:

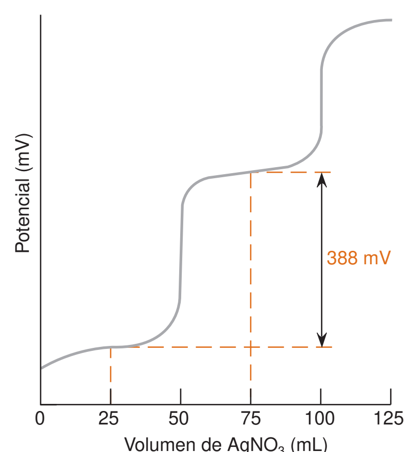

S.C.E. ‖ disolución que se valora | Ag(s)

Hallar el potencial de la célula después de añadir 0,1, 10,0, 20,0 y 30,0 mL de valorante.

15.9. Se prepara una disolución mezclando 25,0 mL de KI 0,200 M con 25,0 mL de NaCl 0,200 M, y se valora con una disolución de $AgNO_3$ 0,100 M en la siguiente célula:


S.C.E. ‖ disolución que se valora | Ag(s)

Designar a los productos de solubilidad de AgI y AgCl mediante K_I y K_{Cl}, respectivamente. Las respuestas a los apartados ***a*** y ***b*** deben ser expresiones que contengan estas constantes.
a) Calcular la concentración de $[Ag^+]$ en la disolución cuando se han añadido 25,0 mL de valorante.
b) Calcular la concentración de $[Ag^+]$ en las disolución cuando se han añadido 75,0 mL de valorante.
c) Escribir una expresión que muestre cómo depende de $[Ag^+]$ el voltaje de la célula.
d) La curva de valoración se muestra en la figura de abajo. Calcular el valor numérico del cociente K_{Cl}/K_I.



15.10. Una disolución que contiene 50,0 mL de EDTA 0,100 M, tamponada a pH 10,00, se valora con 50,0 mL de $Hg(ClO_4)_2$ 0,020 0 M en la siguiente celda


S.C.E. ‖ disolución que se valora | Hg(l)

Sabiendo que el voltaje de la célula es –0,036 V, calcular la constante de formación del $Hg(EDTA)^{2-}$.

15.11. Dada la célula S.C.E. ‖ disolución | Pt(s), cuyo voltaje es –0,126 V, y cuya disolución contiene 2,00 mmol de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$, 1,00 mmol de $FeCl_3$, 4,00 mmol de Na_2EDTA, tamponada a pH 6,78, en un volumen de 1,00 L,
a) Escribir una reacción de la semicélula de la derecha.
b) Hallar el valor de $[Fe^{2+}/Fe^{3+}]$ en la disolución de la célula. (Esto da la relación de iones *no complejados*.)
c) Hallar el cociente de las constantes de formación $K_f(FeEDTA^-)$ / $K_f(FeEDTA^{2-})$.

15.12. Se prepara la siguiente célula:


Ag(s) | AgCl(s) | KCl(aq, saturado) ‖ disolución de la célula | Cu(s)

La disolución de la celda se prepara mezclando:

25,0 mL de KCN 4,00 mM
25,0 mL de $KCu(CN)_2$ 4,00 mM

25,0 mL de ácido HA (de pK_a = 9,50) 0,400 M
25,0 mL de disolución de KOH

El voltaje medido fue –0,440 V. *Calcular la molaridad de la disolución de* KOH. Suponer que prácticamente todo el cobre(I) se encuentra en la forma $Cu(CN)_2^-$. La semirreacción de la derecha es $Cu(CN)_2^- + e^- \rightleftharpoons Cu(s) + 2CN^-$ ($E° = -0{,}429$ V).

Potencial de unión

15.13. ¿Cuál es el origen del potencial de unión? ¿Cómo limita este potencial la exactitud de los análisis potenciométricos? Identificar en las ilustraciones del apartado 14.2 una célula que no tenga potencial de unión.

15.14. ¿Por qué el potencial de unión HCl 0,1 M | KCl 0,1 M tiene signo contrario y es mayor que el potencial de unión NaCl 0,1 M | KCl 0,1 M de la tabla 15.2?

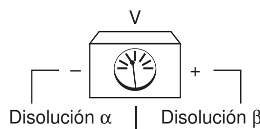
15.15. ¿Qué lado de la unión líquida KNO_3 0,1 M | NaCl 0,1 M será negativo?

15.16. ¿Cuántos segundos tardarán ***a)*** los iones H^+ y ***b)*** los iones NO_3^- en recorrer una distancia de 12,0 cm en un campo de $7{,}80 \times 10^3$ V/m?

15.17. Considerando una célula hipotética ideal, como la de la figura 14.6, construida para medir $E°$ de la semirreacción $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag\ (s)$.
a) Calcular la constante de equilibrio de la reacción neta de la célula.
b) Si hubiera un potencial de unión +2mV (que aumenta E de 0,799 a 0,801 V), ¿en qué porcentaje aumentaría la constante de equilibrio calculada?
c) Contestar a los apartados ***a*** y ***b*** usando 0,100 V en lugar de 0,799 V como valor de $E°$ de la reacción de la plata.

15.18. Explicar cómo se puede usar la célula Ag (s) | AgCl (s) | HCl 0,1 M | KCl 0,1 M | AgCl (s) | AgS para medir el potencial de unión de HCl 0,1 M | KCl 0,1 M.

15.19. El potencial de unión E_j, entre las disoluciones α y β se puede estimar mediante la ecuación de Henderson-Hasselbalch:



$$E_j \approx \frac{\sum_i \frac{|z_i|u_i}{z_i}[C_i(\beta) - C_i(\alpha)]}{\sum_i |z_i|u_i[C_i(\beta) - C_i(\alpha)]} \frac{RT}{F} \ln \frac{\sum_i |z_i|u_i C_i(\alpha)}{\sum_i |z_i|u_i C_i(\beta)}$$

donde z_i es la carga de la especie i, u_i es la *movilidad* de la especie i (tabla 15.1), $C_i(\alpha)$ es la concentración de la especie i en la fase α, y $C_i(\beta)$ es la concentración en la fase β. (Se hace la aproximación de despreciar los coeficientes de actividad.)

a) Usando una calculadora, demostrar que el potencial de unión de HCl 0,1 M | KCl 0,1 M es 26,9 mV a 25 °C. (Observe que $RT/F \ln x = 0{,}059\,16 \log x$).

b) Hacer una hoja de cálculo para reproducir el resultado de la parte ***a***. Después usar esa hoja de cálculo para calcular y representar el potencial de unión de HCl 0,1 M | KCl x M, donde x varía de 1 mM a 4 M.
c) Usar la hoja de cálculo para explorar el comportamiento del potencial de unión entre la disolución HCl y M | KCl x M, donde $y = 10^{-4}$, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1} M y x = 1 mM ó 4 M.

Medida de pH con un electrodo de vidrio

15.20. Describir cómo se calibraría un electrodo de pH, y cómo se usaría para medir el pH de la sangre (que es aproximadamente 7,5) *a 37 °C.* Usar los tampones estándar de la tabla 15.3.

15.21. Enumerar las fuentes de error asociadas a la medida de pH cuando se usa un electrodo de vidrio.

15.22. Si el electrodo C de la figura 15.15 se sumerge en una disolución de pH 11,0, ¿qué lectura de pH daría?

15.23. ¿Qué tampón o tampones del National Institute of Standards and Technology se usarían para calibrar un electrodo con el que se quiere hacer medidas de pH en el intervalo 3-4?

15.24. ¿Por qué los electrodos de pH de vidrio tienden a indicar un pH inferior al real en disoluciones fuertemente básicas?

15.25. Suponer que el electrodo exterior Ag | AgCl de la figura 15.9 se llena con NaCl 0,1 M en lugar de saturarse en KCl. Suponer que el electrodo se calibra en un tampón diluido que contiene KCl 0,1 M a pH 6,54 y a 25 °C. El electrodo se sumerge después en un segundo tampón *al mismo pH* y a las misma temperatura, pero con KCl 3,5 M. Usando la tabla 15.2, estimar cuál será la variación de pH.

15.26. ***a)*** Cuando la diferencia de pH a través de la membrana de un electrodo de vidrio a 25 °C es de 4,63 unidades de pH, ¿cuánto voltaje se ha generado por este gradiente de pH?
b) ¿Cuál sería el voltaje para la misma diferencia de pH a 37 °C?

15.27. *Problema de actividades.* El tampón (5) de la tabla 15.3 (KH_2PO_4 0,025 m/Na_2HPO_4 0,025 m) tiene un pH de 6,865 a 25 °C.
a) Mostrar que la fuerza iónica del tampón μ es igual a 0,100 m.
b) A partir del pH y de K_2 del ácido fosfórico, hallar el cociente de coeficientes de actividad $\gamma_{HPO_4^{2-}} / \gamma_{H_2PO_4^-}$ a μ =1,00 m.
c) Supongamos que se tiene una necesidad urgente de preparar un tampón a pH 7,000 para usarlo como un estándar de calibración. Se puede usar el cociente de coeficientes de actividad hallado en ***b*** para preparar exactamente ese tampón manteniendo constante la fuerza iónica en 0,100 m. ¿De qué molalidad debería ser la disolución en KH_2PO_4 y Na_2HPO_4 para obtener un pH de 7,000 y una fuerza iónica 0,100 m? El pH medido de la disolución preparada de esta manera es en realidad 7,00.[34]

Electrodos selectivos de iones

15.28. Explicar el fundamento del funcionamiento de los electrodos selectivos de iones. ¿En qué se diferencia un electrodo compuesto de un electrodo selectivo de iones simple?

15.29. ¿Qué nos indica el coeficiente de selectividad? ¿Qué es mejor, tener un coeficiente de selectividad grande o pequeño?

15.30. ¿Qué es lo que determina que un electrodo selectivo de iones basado en un líquido sea específico de un analito?

15.31. ¿Por qué es preferible usar un tampón de iones metálicos para conseguir un pM = 8, en lugar de diluir lo que haga falta una disolución molar hasta alcanzar una concentración 10^{-8} M?

15.32. Para determinar la *concentración* de un analito diluido con un electrodo selectivo de iones, ¿por qué se usan patrones con una concentración alta y constante de una sal inerte?

15.33. Un electrodo selectivo de iones cianuro obedece a la ecuación

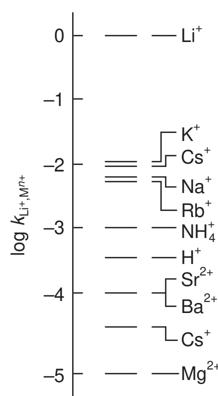
$$E = \text{constante} - 0{,}059\,16 \log[CN^-]$$

El potencial medido cuando el electrodo se sumerge en NaCN 1,00 mM es – 0,230 V.
a) Evaluar la constante de la ecuación precedente.
b) Usando el resultado del apartado ***a***, hallar la concentración de $[CN^-]$ si $E = -0{,}300$ V.
c) Sin usar la constante del apartado ***a***, hallar la concentración de $[CN^-]$ si $E = -0{,}300$ V.

15.34. ¿Cuántos voltios variará el potencial de un electrodo selectivo de Mg^{2+} si se le saca de una disolución de $MgCl_2$ $1{,}00 \times 10^{-4}$ M y se le sumerge en una de $MgCl_2$ $1{,}00 \times 10^{-3}$ M?

15.35. Cuando se midió con un electrodo selectivo de F^-, de respuesta nernstiana a 25 °C, el potencial debido a los iones fluoruro en aguas subterráneas no fluoradas de Foxboro, Massachusetts, fue 40,0 mV más positivo que el potencial de agua del grifo de Providence, Rhode Island. Providence mantiene fluoradas sus aguas a un nivel recomendado de 1,00 ± 0,05 mg F^-/L. ¿Cuál es la concentración de F^- en mg/L del agua subterránea en Foxboro? (No tener en cuenta la incertidumbre de los datos.)

15.36. Las selectividades de un electrodo selectivo de Li^+ están indicadas en el diagrama siguiente. ¿Qué metal alcalino (grupo 1) es el que causa mayor interferencia? ¿Qué metal alcalinotérreo (grupo 2) es el que causa mayor interferencia? ¿Cuántas veces debe ser mayor la concentración de K^+ respecto a la del Li^+ para que los dos iones den la misma respuesta?



15.37. Un tampón de ion metálico se prepara con ML 0,030 0 M y L 0,020 M, donde ML es el complejo metal-ligando, y L el ligando libre.



$$M + L \rightleftharpoons ML \qquad K_f = 4{,}0 \times 10^8$$

Calcular la concentración del ion metálico libre, M, en el tampón.

15.38. Se obtuvieron los siguientes datos al sumergir un electrodo selectivo de Ca^{2+} en una serie de disoluciones estándar, cuya fuerza iónica se mantuvo constante a 2,0 M.

Ca^{2+} (M)	E (mV)
$3{,}38 \times 10^{-5}$	−74,8
$3{,}38 \times 10^{-4}$	−46,4
$3{,}38 \times 10^{-3}$	−18,7
$3{,}38 \times 10^{-2}$	+10,0
$3{,}38 \times 10^{-1}$	+37,7

a) Preparar una curva de calibrado y hallar $[Ca^{2+}]$ en una muestra que da una lectura de −22,5 mV.
b) Calcular el valor de β en la ecuación 15.8.

15.39. ***a***) Calcular por mínimos cuadrados la pendiente y la ordenada en el origen (y sus desviaciones estándar) de la curva de calibrado del problema 15.38.
b) Calcular $[Ca^{2+}]$ (con la correspondiente incertidumbre) de una muestra que da una lectura de −22,5(±0,3) mV en cuatro medidas replicadas.

15.40. El coeficiente de selectividad, k_{Li^+,H^+} de un electrodo selectivo de Li^+ es 4×10^{-4}. Cuando este electrodo se sumerge en una disolución de Li^+ $3{,}44 \times 10^{-4}$ M a pH 7,2, el potencial es −0,333 V frente a S.C.E. ¿Cuál sería el potencial si el pH bajase hasta 1,1 (manteniendo la fuerza iónica constante)?

15.41. *Adición de patrón*. Un electrodo combinado concreto para CO_2, como el que se muestra en la figura 15.22 obedece a la ecuación $E = \text{constante} - [\beta RT(\ln 10)/2F] \log[CO_2]$, donde R es la constante de los gases, T la temperatura (303,15 K), F la constante de Faraday, y β = 0,933 (medida a partir de una curva de calibrado).[25] La concentración de $[CO_2]$ representa todas las formas del dióxido de carbono disuelto al pH del experimento, que es 5,0. Se hicieron adiciones de patrón de un volumen V_S de una concentración estándar c_S = 0,020 0 M de $NaHCO_3$ a una disolución desconocida cuyo volumen inicial era V_0 = 55,0 mL.

V_S (mL)	E (V)	V_S (mL)	E (V)
0	0,079 0	0,300	0,058 8
0,100	0,072 4	0,800	0,050 9
0,200	0,065 3		

Preparar un gráfico de adición de patrón con la ecuación 15.10 y hallar $[CO_2]$ en la muestra problema.

15.42. Se calibra un electrodo selectivo de Ca^{2+} con tampones de ion metálico de fuerza iónica constante 0,50 M. Usando las siguientes lecturas de electrodo, escribir una ecuación que exprese la respuesta del electrodo a Ca^{2+} y Mg^{2+}.

$[Ca^{2+}]$ (M)	$[Mg^{2+}]$ (M)	mV
$1{,}00 \times 10^{-6}$	0	−52,6
$2{,}43 \times 10^{-4}$	0	+16,1
$1{,}00 \times 10^{-6}$	$3{,}68 \times 10^{-3}$	−38,0

15.43. El tampón del ion Pb^{2+}, usado como electrolito interno para obtener la curva en color de la figura 15.21, se preparó mezclando 1,0 mL de $Pb(NO_3)_2$ 0,10 M con 100,0 mL de Na_2EDTA 0,050 M. Al pH medido de 4,34, $\alpha_{Y^{4-}} = 1{,}84 \times 10^{-8}$ (Ecuación 13.3). Demostrar que $[Pb^{2+}] = 1{,}00 \times 10^{-12}$ M.

15.44. Se prepara un tampón de ion Pb^{2+} mezclando 0,100 mmol de $Pb(NO_3)_2$ con 2 mmol de $Na_2C_2O_4$ en un volumen de 10,0 mL.

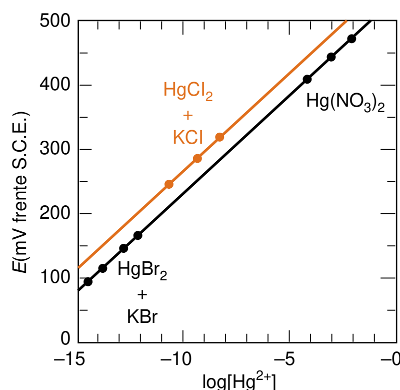
a) Dado el siguiente equilibrio, hallar la concentración de Pb^{2+} en la disolución



$$Pb^{2+} + 2C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons Pb(C_2O_4)_2^{2-} \qquad K = \beta_2 = 10^{6,54}$$

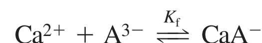
b) ¿Cuántos milimoles de $Na_2C_2O_4$ se tienen que usar para que $[Pb^{2+}] = 1{,}00 \times 10^{-7}$ M?

15.45. Se prepararon disoluciones de Hg^{2+} en un amplio intervalo de concentraciones para calibrar un electrodo selectivo de Hg^{2+}. En el intervalo $10^{-5} < [Hg^{2+}] < 10^{-1}$ M, se usó directamente $Hg(NO_3)_2$. El intervalo $10^{-11} < [Hg^{2+}] < 10^{-6}$ M se pudo cubrir con el sistema tampón $HgCl_2(s) + KCl(aq)$ (basado en pK_{ps} del $HgCl_2 = 13{,}16$). El intervalo $10^{-15} < [Hg^{2+}] < 10^{-11}$ se obtuvo con $HgI_2(s) + KBr(aq)$ (basado en pK_{ps} del $HgBr_2 = 17{,}43$). La curva de calibrado resultante se muestra en la figura. Los puntos de calibrado de $HgCl_2/KCl$ no se encuentran en la misma recta que los demás. Sugerir una posible explicación.



Curva de calibrado de un electrodo selectivo de Hg^{2+} (según J. A. Shatkin, H. S. Brown y S. Licht, «Composite Graphite Ion Selective Electrode Array Potentiometry for the Detection of Mercury and Other Relevant Ions Aquatic Systems», *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 1147. Aunque no se dice en el trabajo, suponemos que todas las disoluciones tienen la misma fuerza iónica.

15.46. Trabajar con actividades en este problema. El ácido cítrico es un ácido triprótico (H_3A), cuyo anión (A^{3-}) forma complejos estables con muchos iones metálicos. El Ca^{2+} forma un complejo 1:1 con el citrato en las condiciones de este problema.



$$Ca^{2+} + A^{3-} \overset{K_f}{\rightleftharpoons} CaA^-$$

Un electrodo selectivo de ion calcio da una curva de calibrado semejante a la de la figura B.2, que se encuentra en el apéndice B, con una pendiente de 29,58 mV. Cuando el electrodo se sumerge en una disolución de $\mathcal{A}_{Ca^{2+}} = 1{,}00 \times 10^{-3}$ M, la lectura es +2,06 mV. La disolución de citrato de calcio se prepara mezclando volúmenes iguales de las disoluciones 1 y 2:

Disolución 1:

$$[Ca^{2+}] = 1{,}00 \times 10^{-3}\ \text{M},\ \text{pH} = 8{,}00,\ \mu = 0{,}10\ \text{M}$$

Disolución 2:

$$[\text{citrato}]_{\text{total}} = 1{,}00 \times 10^{-3}\ \text{M},\ \text{pH} = 8{,}00,\ \mu = 0{,}10\ \text{M}$$

Cuando el electrodo se sumerge en la disolución de citrato de calcio, la lectura es −25,90 mV.

a) Calcular la actividad de Ca^{2+} en la disolución de citrato de calcio.

b) Calcular la constante de formación, K_f, de CaA^-. Suponer que el tamaño de CaA^- es 500 pm. A pH 8,00 y $\mu = 0{,}10$ M, la fracción de citrato libre en la forma A^{3-} es 0,998.

Sensores químicos de estado sólido

15.47. ¿Qué hace el analito para que un transistor de efecto de campo produzca una señal que responde a su actividad en la disolución?

Prácticas de laboratorio

G. Rum, W. Y. Lee y J. Gardea-Torresdey, «Applications of a US EPA-Approved Method for Fluoride Determination in an Environmental Chemistry Laboratory», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 1604.

G. Li, B. J. Polk, L. A. Meazell y D. W. Hatchett, «ISE Analysis of Hydrogen Sulfide in Cigarette Smoke», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 1049.

S. Kocmur, E. Cortón, L. Haim, G. Locascio y L. Galagosky, «CO_2—Potentiometric Determination and Electrode Construction, a Hands-on Approach», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 1253.

J. K. Christensen, B. Høyer, L. Kryger, N. Pind y L. S. Kong, «Sulfides in the Anaerobic Environment: The Determination of Hydrogen Sulfide and Acid-Soluble Metallic Sulfides in Sea-Floor Sediment», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 1605.

K. R. Williams, «Automatic Titrators in the Analytical and Physical Chemistry Laboratories», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 1113.

S. E. Creager, K. D. Lawrence y C. R. Tibbets, «An Easily Constructed Salicylate-Ion-Selective Electrode for Use in the Instructional Laboratory», *J. Chem. Ed.*, **1995**, *72*, 274.

N. Radic y J. Komijenovic, «Potentiometric Determination of an Overall Formation Constant Using an Ion-Selective Membrane Electrode», *J. Chem. Ed.*, **1993**, *70*, 509.

W. H. Chan, M. S. Wong y C. W. Yip, «Ion-Selective Electrode in Organic Analysis: A Salicylate Electrode», *J. Chem. Ed.*, **1986**, *63*, 915.

Valoraciones redox

16

Análisis químico con superconductores de alta temperatura

Imán permanente que levita por encima de un disco superconductor enfriado en un baño de nitrógeno líquido. Las valoraciones redox son cruciales para medir la composición química de los superconductores. [Foto reproducida con autorización de D. CORNELIUS, Michelson Laboratory, con materiales de T. Vanderah.]

Los *superconductores* son materiales que pierden toda su resistencia eléctrica cuando se enfrían por debajo de su temperatura crítica. Antes de 1987, todos los superconductores conocidos exigian enfriarlos a temperaturas próximas a la del helio líquido (4 K), proceso que era costoso y practicable sólo en unas pocas aplicaciones. En 1987 se dio un paso de gigante cuando se descubrieron superconductores de «altas temperaturas», que conservaban su superconductividad por encima del punto de ebullición del nitrógeno líquido (77 K). La característica más sobresaliente de un superconductor es la levitación magnética, que se muestra en la foto. Cuando se aplica un campo magnético a un superconductor, se crea una corriente eléctrica que pasa por la zona exterior del material, de forma que el campo magnético inducido compensa exactamente el campo magnético aplicado, anulándose el campo neto en el interior de la muestra. La anulación del campo magnético en un superconductor se conoce como *efecto Meissner*.

Un prototipo de superconductor de alta temperatura es el óxido mixto de itrio, bario y cobre, $YBa_2Cu_3O_7$, en el que dos terceras partes del cobre se encuentra en estado de oxidación +2, y una tercera parte en el estado no usual de +3. Otro ejemplo es $Bi_2Sr_2(Ca_{0,8}Y_{0,2})Cu_2O_{8,295}$, en el que estado medio de oxidación del cobre es + 2,105, y el estado medio de oxidación del bismuto es + 3,090 (que formalmente es una mezcla de Bi^{3+} y Bi^{5+}). La forma más fiable de desentrañar estas fórmulas complejas es a través de valoraciones redox por «vía húmeda», que se explican en este capítulo.

Una **valoración redox** está basada en una reacción de oxidación-reducción entre el analito y el valorante. Además de los muchos analitos comunes en Química, Biología y en Ciencias ambientales y de materiales que se pueden determinar por valoraciones redox, también se pueden determinar estados de oxidación exóticos de elementos en materiales no comunes, como los superconductores y materiales láser. Por ejemplo, el cromo añadido a cristales láser para aumentar su eficiencia se encuentra de ordinario en estados de oxidación +3 y +6, pero también en el estado no usual de +4. Una valoración redox es una buena manera de desentrañar la naturaleza de esta mezcla compleja de iones cromo.

El hierro y sus compuestos son agentes redox aceptables desde el punto de vista del medio ambiente, que encuentran cada vez más aplicaciones para contrarrestar los residuos tóxicos en aguas subterráneas.[1]

$$CrO_4^{2-} + Fe(0) + 4H_2O \rightarrow$$

Cromato disuelto (cancerígeno); Partículas de hierro (reductor)

$$Cr(OH)_3(s) + Fe(OH)_3(s) + 2OH^-$$

Precipitado mixto de hidróxidos (relativamente inocuo)

$$3H_2S + 8HFeO_4^- + 6H_2O \rightarrow$$

Contaminante; Ferrato(VI) (oxidante)

$$8Fe(OH)_3(s) + 3SO_4^{2-} + 2OH^-$$

(productos inocuos)

Tabla 16.1 Agentes oxidantes y reductores

Oxidantes

BiO_3^-	Bismutato
BrO_3^-	Bromato
Br_2	Bromo
Ce^{4+}	Cerio [ion cerio(IV)]
Cl_2	Cloro
ClO_2	Dióxido de cloro
$Cr_2O_7^{2-}$	Dicromato
FeO_4^{2-}	Ferrato(VI)
H_2O_2	Peróxido de hidrógeno
OCl^-	Hipoclorito
IO_3^-	Yodato
I_2	Yodo
$Pb(acetato)_4$	Acetato de plomo(IV)
HNO_3	Ácido nítrico
O	Oxígeno atómico
O_3	Ozono
$HClO_4$	Ácido perclórico
IO_4^-	Peryodato
MnO_4^-	Permanganato
$S_2O_8^{2-}$	Peroxidisulfato

Reductores

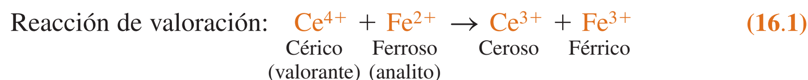
HO, HO, O, O, OH, OH	Ácido ascórbico (vitamina C)
BH_4^-	Tetrahidrato borato
Cr^{2+}	Cromo [ion cromo(II)]
$S_2O_4^{2-}$	Ditionito
Fe^{2+}	Hierro [ion hierro(II)]
N_2H_4	Hidracina
HO—⟨benceno⟩—OH	Hidroquinona
NH_2OH	Hidroxilamina
H_3PO_2	Ácido hipofosforoso
H_3C CH_3 CH_3 CH_3 CH_2OH CH_3	Retinol (vitamina A)
Sn^{2+}	Estaño [ion estaño(II)]
SO_3^{2-}	Sulfito
SO_2	Dióxido de azufre
$S_2O_3^{2-}$	Tiosulfato
HO, CH_3, H_3C, CH_3, O, $CH_2—(CH_2—CH_2—CH(CH_3)—CH_2)_3—H$, CH_3	α-Tocoferol (vitamina E)

Este capítulo introduce la teoría de las valoraciones redox, y describe algunos reactivos comunes. Aun cuando se pueden utilizar muchos de los agentes oxidantes que aparecen en la tabla 16.1, pocos de ellos son patrones primarios.[2] La mayoría de los agentes reductores reaccionan con el oxígeno y tienen que ser protegidos del aire para poderlos usar como valorantes.

16.1 Forma de la curva de valoración

Consideremos la valoración del hierro(II) con disolución estándar de Ce(IV). El curso de esta valoración se puede seguir potenciométricamente, como se muestra en la figura 16.1. La reacción de valoración es

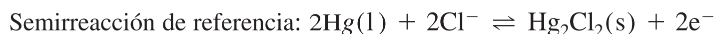
La *reacción de valoración* es $Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}$. Es cuantitativa después de cada adición de reactivo. La constante de equilibrio es $K = 10^{nE°/0,059\,16}$ a 25 °C.



$$\text{Reacción de valoración:}\quad \underset{\substack{\text{Cérico}\\ \text{(valorante)}}}{Ce^{4+}} + \underset{\substack{\text{Ferroso}\\ \text{(analito)}}}{Fe^{2+}} \rightarrow \underset{\text{Ceroso}}{Ce^{3+}} + \underset{\text{Férrico}}{Fe^{3+}} \qquad (16.1)$$

que tiene una $K \approx 10^{17}$ en $HClO_4$ 1 M. Un mol de ion cérico oxida a un mol de ion ferroso, rápida y cuantitativamente. La reacción de valoración crea una mezcla de Ce^{4+}, Ce^{3+}, Fe^{2+} y Fe^{3+} en el vaso de la figura 16.1.

Para seguir el curso de la valoración, se introduce un par de electrodos en la mezcla de la reacción. La reacción que tiene lugar en el *electrodo de calomelanos*, es



$$\text{Semirreacción de referencia: } 2Hg(l) + 2Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2(s) + 2e^-$$

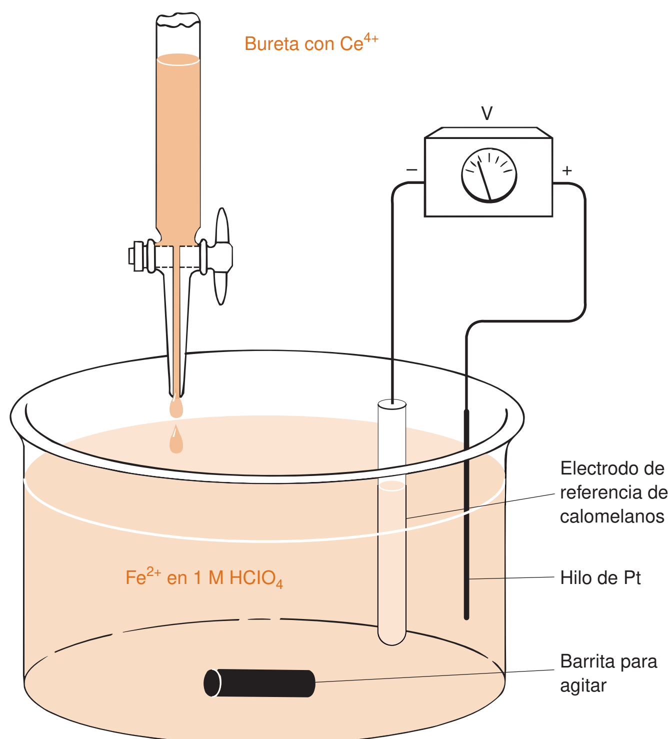


Figura 16.1 Aparato para la valoración potenciométrica de Fe^{2+} con Ce^{4+}.

En el *electrodo indicador de Pt* hay *dos* reacciones que se encuentran en equilibrio:



Semirreacción del indicador: $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ $\quad E° = 0{,}767$ V **(16.2)**

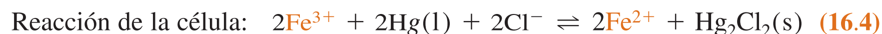


Semirreacción del indicador: $Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$ $\quad E° = 1{,}70$ V **(16.3)**

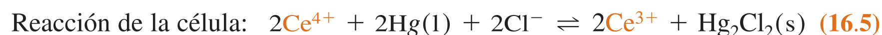
Los equilibrios 16.2 y 16.3 se alcanzan en el electrodo de Pt.

Los potenciales que se citan son los potenciales formales, que son válidos para una disolución de $HClO_4$ 1 M.

La reacción de la célula se puede describir de cualquiera de las dos formas siguientes:



Reacción de la célula: $2Fe^{3+} + 2Hg(l) + 2Cl^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Hg_2Cl_2(s)$ **(16.4)**



Reacción de la célula: $2Ce^{4+} + 2Hg(l) + 2Cl^- \rightleftharpoons 2Ce^{3+} + Hg_2Cl_2(s)$ **(16.5)**

La reacción de valoración es completa. Las reacciones de la célula tienen lugar en una extensión despreciable. El circuito potenciométrico *mide* las actividades (concentraciones) de las especies en disolución pero no las *cambia*.

Las reacciones de la célula no son las mismas que la reacción de valoración (16.1). El potenciómetro no mide directamente las concentraciones de Ce^{4+}, Ce^{3+}, Fe^{2+} y Fe^{3+}, que hay en el vaso. Lo que registra es cuántos electrones van del ánodo al cátodo a través del medidor. Si la disolución alcanza el equilibrio, el potencial que determinan las reacciones 16.4 y 16.5 debe ser el mismo. **Podemos describir el voltaje de la célula o con la reacción 16.4 o con la reacción 16.5, o con las dos**, conforme nos guste.

Vale la pena insistir en que la representación física de la valoración es ésta: se añade Ce^{4+} desde la bureta para formar en el vaso una mezcla de Ce^{4+}, Ce^{3+}, Fe^{2+} y Fe^{3+}. Puesto que la constante de equilibrio de la reacción 16.1 es grande, la reacción de valoración es «completa» después de cada adición de Ce^{4+}. El potenciómetro mide el voltaje que impulsa a los electrones desde el electrodo de referencia al electrodo de Pt a través del medidor. Es decir, **el circuito mide el potencial de reducción del Fe^{3+} o Ce^{4+} en la superficie de Pt, llevada a cabo por los electrones que proceden del par $Hg | Hg_2Cl_2$ del electrodo de referencia**. La reacción de valoración, por otra parte, es una oxidación de Fe^{2+} y una reducción de Ce^{4+}. La reacción de valoración produce una cierta mezcla de Ce^{4+}, Ce^{3+}, Fe^{2+} y Fe^{3+}. El circuito mide el potencial de reducción de Ce^{4+} y Fe^{3+} por el Hg. **La reacción de valoración es completa. La reacción de la célula es despreciable. La célula se usa para medir actividades, no para cambiarlas**.

Pasemos a calcular cómo varía el voltaje de la célula a medida que se valora Fe^{2+} con Ce^{4+}. La curva de valoración tiene 3 regiones.

Región 1: antes del punto de equivalencia

A medida que se añaden alícuotas de Ce^{4+}, la reacción de valoración 16.1 consume el Ce^{4+}, y produce igual número de moles de Ce^{3+} y Fe^{3+}. Antes del punto de equivalencia, sigue habiendo en disolución un exceso de Fe^{2+} que no ha reaccionado. Por consiguiente, podemos hallar sin dificultad las concentraciones de Fe^{2+} y Fe^{3+}. Por otra parte, no podemos hallar la concentración de Ce^{4+} sin resolver un pequeño problema imaginario de equilibrio. Puesto que las cantidades de Fe^{2+} y Fe^{3+} son conocidas, resulta *conveniente* calcular el voltaje de la célula usando la reacción 16.2 en lugar de la reacción 16.3.

Se puede usar tanto la reacción 16.2 como la 16.3 para describir el voltaje de la célula en cualquier momento. Sin embargo, como se conocen las concentraciones de Fe^{2+} y Fe^{3+}, en esta región es más conveniente usar la reacción 16.2.

$$E = E_+ - E_-$$

$$E = \left[0{,}767 - 0{,}059\,16 \log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right)\right] - 0{,}241$$

↑ potencial formal de la reducción de Fe^{3+} en $HClO_4$ 1 M

↑ potencial del electrodo de calomelanos saturado

E_+ es el potencial de la semicélula conectada al terminal positivo del potenciómetro de la figura 16.1. E_- indica la semicélula conectada al terminal negativo.

$$E = 0{,}526 - 0{,}059\,16 \log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right) \qquad \textbf{(16.6)}$$

Se alcanza un punto especial antes del punto de equivalencia. Cuando el volumen del valorante es la mitad de la cantidad necesaria para alcanzar el punto de equivalencia ($V = \frac{1}{2}V_e$), las concentraciones de Fe^{2+} y Fe^{3+} son iguales. En este caso el término logarítmico es 0, y $E_+ = E°$ para el par $Fe^{3+} \mid Fe^{2+}$. *El punto en que* $V = \frac{1}{2}V_e$ *es análogo al punto en que el* pH = pK_a, *cuando* $V = \frac{1}{2}V_e$ *en una valoración ácido-base.*

Para la reacción 16.2,

$$E_+ = E°(Fe^{3+} \mid Fe^{2+})$$

cuando $V = \frac{1}{2}V_e$.

Antes de añadir valorante no se puede calcular el voltaje porque no se conoce cuánto Fe^{3+} hay presente. Si $[Fe^{3+}] = 0$ el voltaje calculado con la ecuación 15.6 sería $-\infty$. De hecho, debe haber algo de Fe(III) en los dos reactivos, bien como impureza, bien por oxidación del Fe^{2+} por el oxígeno del aire. En cualquier caso, el voltaje nunca podría ser menor que el que se necesita para reducir el disolvente $\left(H_2O + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + OH^-\right)$.

Región 2: en el punto de equivalencia

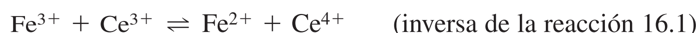
En este punto se ha añadido exactamente la cantidad de Ce^{4+} suficiente para reaccionar con todo el Fe^{2+}. Prácticamente todo el cerio se encuentra en forma de Ce^{3+}, y todo el hierro en la forma de Fe^{3+}. En el equilibrio, sólo hay pequeñas cantidades de Ce^{4+} y de Fe^{2+}. A partir de la estequiometría de la reacción 16.1, podemos decir que

$$[Ce^{3+}] = [Fe^{3+}] \qquad \textbf{(16.7)}$$

y que

$$[Ce^{4+}] = [Fe^{2+}] \qquad \textbf{(16.8)}$$

Para comprender por qué son verdaderas las ecuaciones 16.7 y 16.8, imaginemos que *todo* el cerio y el hierro se han convertido en Ce^{3+} y Fe^{3+}. Puesto que estamos en el punto de equivalencia, $[Ce^{3+}] = [Fe^{3+}]$. Ahora bien, dejemos que la reacción 16.1 llegue al equilibrio:



$$Fe^{3+} + Ce^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + Ce^{4+} \qquad \text{(inversa de la reacción 16.1)}$$

Si una pequeña porción de Fe^{3+} se transforma en Fe^{2+}, se debe formar también un número igual de moles de Ce^{4+}. De esa forma, $[Ce^{4+}]=[Fe^{2+}]$.

En todo momento, las reacciones 16.2 y 16.3 se encuentran *ambas* en equilibrio en el electrodo de Pt. En el punto de equivalencia, es *conveniente* usar ambas reacciones para describir el voltaje de la célula. Las ecuaciones de Nernst de estas reacciones son

$$E_+ = 0{,}767 - 0{,}059\,16 \log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right) \qquad \textbf{(16.9)}$$

$$E_+ = 1{,}70 - 0{,}059\,16 \log\left(\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}\right) \qquad \textbf{(16.10)}$$

Las dos ecuaciones anteriores son verdaderas. Pero ninguna de ellas sola nos permite hallar E_+, porque no conocemos exactamente las pequeñísimas concentraciones de Fe^{2+} y Ce^{4+} que hay presentes. Es posible resolver las cuatro ecuaciones simultáneas, desde 16.7 a 16.10, *sumando* primero las ecuaciones 16.9 y 16.10:

En el punto de equivalencia se usa tanto las reacciones 16.2 como la 16.3 para calcular el voltaje de la célula. Es estrictamente un asunto de conveniencia algebraica.

$$2E_+ = 0{,}767 + 1{,}70 - 0{,}059\,16 \log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right) - 0{,}059\,16 \log\left(\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}\right)$$

$$2E_+ = 2{,}46_7 - 0{,}059\,16 \log\left(\frac{[Fe^{2+}][Ce^{3+}]}{[Fe^{3+}][Ce^{4+}]}\right)$$

$\log a + \log b = \log ab$

Pero, dado que $[Ce^{3+}] = [Fe^{3+}]$ y $[Ce^{4+}] = [Fe^{2+}]$ en el punto de equivalencia, el cociente de concentraciones del término logarítmico vale 1. Por consiguiente, el logaritmo es 0 y

$$2E_+ = 2{,}46_7 \text{ V} \quad \Rightarrow \quad E_+ = 1{,}23 \text{ V}$$

El voltaje de la célula es

$$E = E_+ - E(\text{calomelanos}) = 1{,}23 - 0{,}241 = 0{,}99 \text{ V} \qquad \textbf{(16.11)}$$

En esta valoración concreta, el voltaje del punto de equivalencia es independiente de las concentraciones y de los volúmenes de los reactivos.

Región 3: después del punto de equivalencia

A partir del punto de equivalencia, prácticamente todos los átomos de hierro se encuentran como Fe^{3+}. El número de moles de Ce^{3+} es igual al de moles de Fe^{3+}, y hay un exceso conocido de Ce^{4+}, que no ha reaccionado. Como conocemos tanto $[Ce^{3+}]$ como $[Ce^{4+}]$, es *conveniente* usar la reacción 16.3 para describir la reacción química que tiene lugar en el electrodo de Pt:

Después del punto de equivalencia es conveniente usar la reacción 16.3, porque se pueden calcular fácilmente las concentraciones de Ce^{3+} y Ce^{4+}. No es conveniente utilizar la reacción 16.2 porque no conocemos la concentración de Fe^{2+}, que prácticamente se ha agotado.

$$E = E_+ - E(\text{calomelanos}) = \left[1{,}70 - 0{,}059\,16 \log\left(\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}\right)\right] - 0{,}241 \qquad \textbf{(16.12)}$$

En el punto especial en que $V = 2V_e$, $[Ce^{3+}] = [Ce^{4+}]$ y $E_+ = E°(Ce^{4+} \mid Ce^{3+}) = 1{,}70$ V.

Antes del punto de equivalencia, el voltaje es bastante estable en las proximidades del valor de $E = E_+ - E(\text{calomelanos}) \approx E°(Fe^{3+} \mid Fe^{2+}) - 0{,}241 \text{ V} = 0{,}53$ V. Después del punto de equivalencia el voltaje se estabiliza en las proximidades de $E \approx E°(Ce^{4+} \mid Ce^{3+}) - 0{,}241 \text{ V} = 1{,}46$ V. En el punto de equivalencia hay un aumento rápido de voltaje.

Ejemplo Valoración potenciométrica redox

Supongamos que valoramos 100,0 mL de Fe^{2+} 0,050 0 M con Ce^{4+} 0,100 M usando la célula de la figura 16.1. El punto de equivalencia se presenta cuando = 50,0 mL, porque la disolución de Ce^{4+} es dos veces más concentrado que la de Fe^{2+}. Calcular el voltaje de la célula después de añadir 36,0, 50,0 y 63,0 mL.

El suplemento que se puede encontrar en www.whfreeman.com/qca deduce, mediante una hoja de cálculo, ecuaciones para valoraciones redox. Si se necesita realmente calcular curvas de valoración, las hojas de cálculo son el modo de hacerlo.

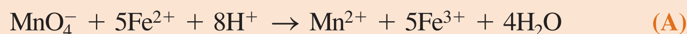
SOLUCIÓN *Para 36,0 mL:* Este volumen representa el 36,0/50,0 del volumen de equivalencia. Por consiguiente, el 36,0/50,0 del hierro se encuentra en la forma de Fe^{3+}, y el 14,0/50,0 en la forma de Fe^{2+}. Haciendo $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] = 14{,}0/36{,}0$ en la ecuación 16.6 se obtiene $E = 0{,}550$ V.

Para 50,0 mL: La ecuación 16.11 nos dice que el voltaje de la célula en el punto de equivalencia es 0,99 V, independientemente de las concentraciones de los reactivos de esta valoración particular.

Para 63,0 mL: Los primeros 50,0 mL de cerio se han convertido en Ce^{3+}. Dado que se ha añadido un exceso de Ce^{4+} de 13,0 mL, $[Ce^{3+}]/[Ce^{4+}] = 50{,}0/13{,}0$ en la ecuación 16.12, y $E = 1{,}424$ V.

Demostración 16.1 Valoración potenciométrica de Fe^{2+} con MnO_4^-

Esta reacción ilustra los principios de las valoraciones potenciométricas.



$$\underset{\text{Valorante}}{MnO_4^-} + \underset{\text{Analito}}{5Fe^{2+}} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O \qquad \textbf{(A)}$$

Disolver 0,60 g de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ (MF 392,13; 1,5 mmol) en 400 mL de H_2SO_4 1 M. Valorar la disolución, agitando continuamente, con $KMnO_4$ 0,02 M (se necesitan ~15 mL para alcanzar el punto de equivalencia), usando un electrodo de Pt y otro de calomelanos, y un pHmetro como potenciómetro. La entrada de referencia del pHmetro es el terminal negativo. Antes de empezar la valoración hay que calibrar el medidor cortocircuitando las dos entradas con un cable, y ajustar a cero la escala.

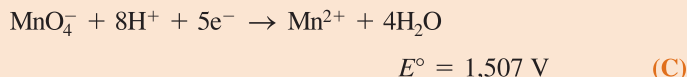
Calcular algunos puntos en la curva teórica de valoración antes de hacer el experimento. Después comparar los resultados calculados con los experimentales. Comprobar si coinciden los puntos potenciométricos y las observaciones visuales.

Cuestión El permanganato potásico es de color púrpura, y todas las demás especies en esta valoración son incoloras (o muy tenuemente coloreadas). ¿Qué cambio de color es de esperar que se produzca en el punto de equivalencia?

Para calcular los puntos de la curva de valoración teórica, usar las siguientes semirreacciones:



$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E° = 0,68 \text{ V en } H_2SO_4 \text{ 1 M} \qquad \textbf{(B)}$$



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E° = 1,507 \text{ V} \qquad \textbf{(C)}$$

Antes del punto de equivalencia, los cálculos son semejantes a los del apartado 16.1, para la valoración de Fe^{2+} con Ce^{4+}, usando $E° = 0,68$ V. Después del punto de equivalencia, se puede calcular el potencial usando la reacción C. Por ejemplo, supongamos que se valoran 0,400 L de Fe^{2+} 3,75 mM con $KMnO_4$ 0,020 0 M. De acuerdo con la estequiometría de la reacción A, el punto de equivalencia es $V_e = 15,0$ mL. Después de añadir 17,0 mL de $KMnO_4$, las concentraciones de las especies en la reacción C son $[Mn^{2+}] = 0,719$ mM, $[MnO_4^-] = 0,095\,9$ mM y $[H^+] = 0,959$ M. El potencial de la célula es

$$\begin{aligned} E &= E_+ - E(\text{calomelanos}) \\ &= \left[1,507 - \frac{0,059\,16}{5}\log\left(\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}\right)\right] - 0,241 \\ &= \left[1,507 - \frac{0,059\,16}{5}\log\left(\frac{7,19 \times 10^{-4}}{(9,59 \times 10^{-5})(0,959)^8}\right)\right] \\ &\quad - 0,241 = 1,254 \text{ V} \end{aligned}$$

Para calcular el potencial en el punto de equivalencia, se suman las ecuaciones de Nernst de las reacciones B y C, como se hace en la reacción del hierro y el cerio en el apartado 16.1. Sin embargo, antes de hacer eso, hay que multiplicar la ecuación del permanganato por cinco para que se puedan sumar los términos logarítmicos:

$$E_+ = 0,68 - 0,059\,16 \log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right)$$

$$5E_+ = 5\left[1,507 - \frac{0,059\,16}{5}\log\left(\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}\right)\right]$$

Ahora se pueden sumar las dos ecuaciones, y de ese modo se obtiene

$$6E_+ = 8,215 - 0,059\,16 \log\left(\frac{[Mn^{2+}][Fe^{2+}]}{[MnO_4^-][Fe^{3+}][H^+]^8}\right) \qquad \textbf{(D)}$$

Pero la estequiometría de la reacción de valoración A nos dice que en el punto de equivalencia $[Fe^{3+}] = 5\,[Mn^{2+}]$, y $[Fe^{2+}] = 5[MnO_4^-]$. Sustituyendo estos valores en la ecuación D, resulta

$$\begin{aligned} 6E_+ &= 8,215 - 0,059\,16 \log\left(\frac{\cancel{[Mn^{2+}]}(\cancel{5}\cancel{[MnO_4^-]})}{\cancel{[MnO_4^-]}(\cancel{5}\cancel{[Mn^{2+}]})[H^+]^8}\right) \\ &= 8,215 - 0,059\,16 \log\left(\frac{1}{[H^+]^8}\right) \qquad \textbf{(E)} \end{aligned}$$

Introduciendo la $[H^+]$, que es (400/415) (1,00 M) = 0,964 M, resulta

$$6E_+ = 8,215 - 0,059\,16 \log\left(\frac{1}{(0,964)^8}\right) \Rightarrow$$

$$E_+ = 1,368 \text{ V}$$

El voltaje previsto de la célula para el punto de equivalencia V_e es $E = E_+ - E(\text{calomelanos}) = 1,368 - 0,241 = 1,127$ V.

Formas de las curvas de valoración redox

Los cálculos descritos arriba nos permiten trazar la curva de valoración de la reacción 16.1 en la figura 16.2, que representa el potencial en función del volumen de valorante añadido. El punto de equivalencia se caracteriza por una brusca subida del voltaje. El valor calculado de E_+ a $\frac{1}{2}V_e$ es el potencial formal del par $Fe^{3+} \mid Fe^{2+}$, porque el cociente $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ vale 1 en este punto. El voltaje calculado en cualquier punto de esta valoración depende sólo de la *relación* de reactivos; sus *concentraciones* no figuran en ningún cálculo en este ejemplo. Es de esperar, pues, que la curva de la figura 16.2 sea independiente de la dilución. Debemos observar la misma curva si los dos reactivos se diluyen en un factor de 10.

La curva de la figura 16.2 es prácticamente independiente de las concentraciones del analito y del valorante. La curva es simétrica respecto a V_e porque la estequiometría es 1:1.

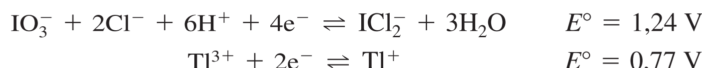
La curva de valoración correspondiente a la reacción 16.1, tal como se observa en la figura 16.2, es simétrica respecto al punto de equivalencia, porque la estequiometría de la reacción es 1:1. La figura 16.3 muestra la curva calculada para la valoración de Tl^+ con IO_3^- en HCl 1,00 M.



$$IO_3^- + 2Tl^+ + 2Cl^- + 6H^+ \rightarrow ICl_2^- + 2Tl^{3+} + 3H_2O \qquad \textbf{(16.13)}$$

Esta última curva *no es simétrica en torno al punto de equivalencia,* porque la estequiometría de los reactivos es 2:1, y no 1:1. Aun así, la curva presenta un cambio tan brusco en las proximidades del punto de equivalencia que se comete un error despreciable si se toma como punto final la mitad del salto. La demostración 16.1 da un ejemplo de una curva de valoración asimétrica, cuya forma depende también del pH del medio de reacción.

La variación de voltaje cerca del punto de equivalencia aumenta a medida que la diferencia de los $E°$ de los dos pares redox que intervienen en la valoración aumenta. Cuanto mayor es la diferencia de los $E°$, mayor es la constante de equilibrio de la reacción de valoración. Para la figura 16.2, las semirreacciones 16.2 y 16.3 difieren en 0,93 V, y en consecuencia se produce un gran salto en la curva de valoración cerca del punto de equivalencia.[3] En la figura 16.3 las semirreacciones difieren en 0,47 V, y por consiguiente el salto en el punto de equivalencia es menor.



$$IO_3^- + 2Cl^- + 6H^+ + 4e^- \rightleftharpoons ICl_2^- + 3H_2O \qquad E° = 1,24\ \text{V}$$
$$Tl^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Tl^+ \qquad E° = 0,77\ \text{V}$$

Los resultados más claros se logran usando agentes oxidantes y reductores enérgicos. La misma regla se aplica en las valoraciones ácido-base, donde valorantes ácidos o bases fuertes ocasionan saltos más bruscos en el punto de equivalencia. (No se debería escoge un ácido débil para valorar una base débil, porque el salto en el punto de equivalencia no sería muy grande.)

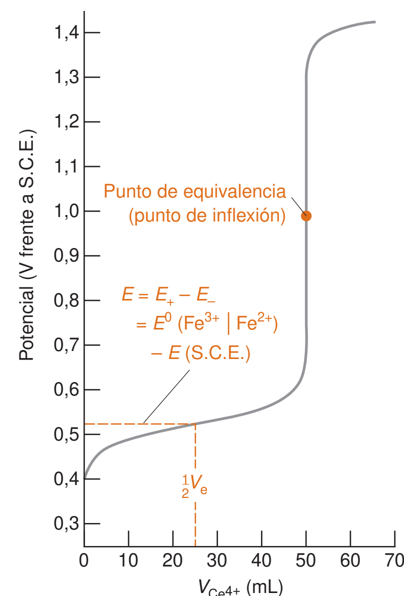


Figura 16.2 Curva teórica de valoración de 100,0 mL de Fe^{2+} 0,050 0 M con Ce^{4+} 0,100 M en $HClO_4$ 1 M. No se puede calcular el potencial para un volumen 0 de valorante, pero se puede empezar con un pequeño volumen, como $V_{Ce^{4+}} = 0,1$ mL.

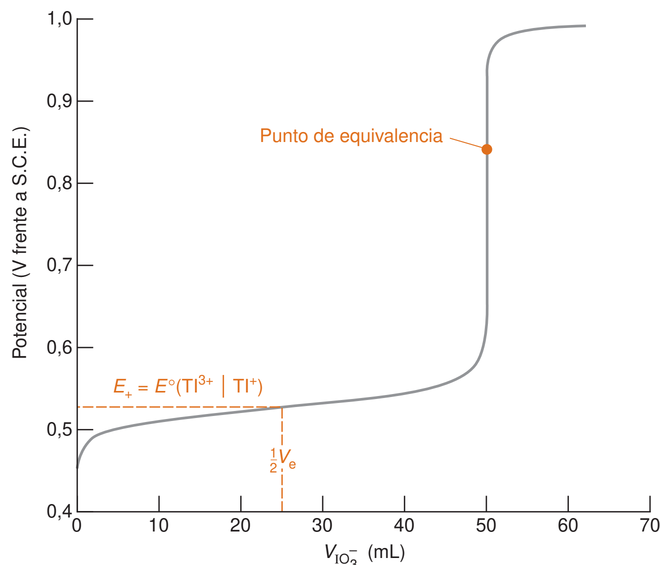


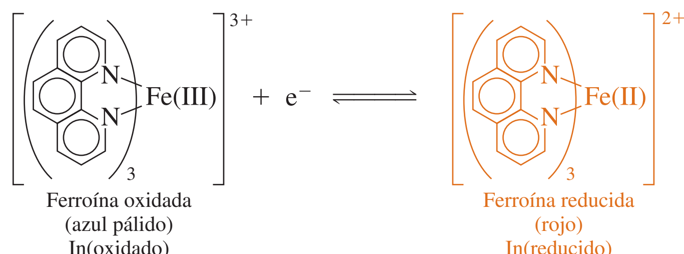
Figura 16.3 Curva teórica de valoración de 100,0 mL de Tl^+ 0,010 0 M con IO_3^- 0,010 0 M en HCl 1,00 M. El punto de equivalencia a 0,842 V no es el centro del salto de la curva. Cuando la estequiometría de la reacción no es 1:1, la curva no es simétrica.

16.2 Detección del punto final

Como en las valoraciones ácido-base, normalmente se usan indicadores y electrodos para detectar el punto final de las valoraciones redox.

Indicadores redox

Un **indicador redox** es un compuesto que cambia de color cuando pasa de su forma oxidada a su forma reducida. Un indicador conocido es la ferroína, cuyo color cambia de azul pálido (casi incoloro) a rojo.



Para predecir el intervalo de potencial en el que cambiará el color del indicador, escribimos primero la ecuación de Nernst para el indicador

$$\text{In(oxidado)} + ne^- \rightleftharpoons \text{In(reducido)}$$

$$E = E° - \frac{0{,}059\ 16}{n}\log\left(\frac{[\text{In(reducido)}]}{[\text{In(oxidado)}]}\right) \quad \textbf{(16.14)}$$

Como ocurre con los indicadores ácido-base, se observará el color del In(reducido) cuando

$$\frac{[\text{In(reducido)}]}{[\text{In(oxidado)}]} \gtrsim \frac{10}{1}$$

y se observará el color del In(oxidado) cuando

$$\frac{[\text{In(reducido)}]}{[\text{In(oxidado)}]} \lesssim \frac{1}{10}$$

Introduciendo estos cocientes en la ecuación 16.14, vemos que el cambio de color se producirá en el intervalo

Un indicador redox cambia de color en un intervalo $\pm(0{,}059)/n$ mV, centrado en el $E°$ del indicador, siendo n el número de electrones que intervienen en la semirreacción del indicador.

$$E = \left(E° \pm \frac{0{,}059\ 16}{n}\right) \text{voltios}$$

En el caso de la ferroína, que tiene un $E° = 1{,}147$ V (tabla 16.2), es de esperar que el cambio de color se produzca en el intervalo de 1,088 V a 1,206 V, respecto al electrodo estándar de hidrógeno. Si se usa como electrodo de referencia un electrodo de calomelanos, el intervalo de viraje del indicador es

Ver el diagrama de la página 317 para comprender mejor la ecuación 16.15.

$$\begin{pmatrix}\text{Intervalo de viraje}\\ \text{respecto al electrodo}\\ \text{de calomelanos (S.H.E.)}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{Intervalo de viraje}\\ \text{del indicador respecto}\\ \text{al electrodo estándar}\\ \text{de hidrógeno (S.H.E.)}\end{pmatrix} - E(\text{calomelanos}) \quad \textbf{(16.15)}$$

$$= (1{,}088 \text{ a } 1{,}206) - (0{,}241)$$

$$= 0{,}847 \text{ a } 0{,}965 \text{ V (respecto del SCE)}$$

El intervalo de viraje de un indicador debe superponerse con el salto de la curva de valoración.

La ferroína sería, pues, un indicador apropiado para las valoraciones de las figuras 16.2 y 16.3.

Cuanto mayor es la diferencia de los potenciales estándar entre el valorante y el analito, tanto mayor es el salto de la curva de valoración en el punto de equivalencia. De ordinario, es factible una valoración redox cuando la diferencia de potenciales estándar es $\gtrsim$0,2 V. Sin embargo, el punto final de una valoración con esta diferencia de potencial no es muy claro,

Tabla 16.2 Indicadores redox

	Color		
Indicador	**Oxidado**	**Reducido**	$E°$
Fenosafranina	rojo	incoloro	0,28
Tetrasulfonato de índigo	azul	incoloro	0,36
Azul de metileno	azul	incoloro	0,53
Difenilamina	violeta	incoloro	0,75
4′-Etoxi-2,4-diaminoazobenceno	amarillo	rojo	0,76
Ácido difenilaminosulfónico	violeta-rojo	incoloro	0,85
Ácido difenilbencidinsulfónico	violeta	incoloro	0,87
Hierro tris(2,2′-bipiridina)	azul pálido	rojo	1,120
Hierro tris(1,10-fenantrolina) (ferroína)	azul pálido	rojo	1,147
Hierro tris(5-nitro-1,10-fenantrolina)	azul pálido	violeta-rojo	1,25
Rutenio tris(2,2′-bipiridina)	azul pálido	amarillo	1,29

y lo mejor es detectarlo potenciométricamente. Si la diferencia de potenciales formales es $\gtrsim$0,4 V, normalmente un indicador redox da puntos finales satisfactorios.

Gráficos de Gran

Como se muestra en la figura 16.1, se puede medir un potencial de electrodo, E, frente al volumen del valorante, V, durante una valoración redox. El punto final coincide con el máximo de la derivada primera, $\Delta E/\Delta V$, y con la ordenada en el origen de la segunda derivada, $\Delta(\Delta E/\Delta V)/\Delta V$ (tabla 12.3).

Una forma más exacta de utilizar los datos potenciométricos es preparando un gráfico de Gran,[4,5] como se hizo en las valoraciones ácido-base en el apartado 12.5. El gráfico de Gran utiliza datos bastante anteriores al punto de equivalencia, V_e, para determinar V_e. Los datos potenciométricos tomados cerca de V_e son los más inexactos porque los electrodos se equilibran lentamente con las especies en disolución cuando casi no existe alguno de los miembros de un par redox.

En la oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+}, el potencial antes de V_e es

La constante 0,059 16 V es $(RT \ln 10)/nF$, donde R es la constante de los gases, T es 298,15 K, F es la constante de Faraday y n es el número de electrones (en la semirreacción redox $Fe^{3+} | Fe^{2+}$ ($n = 1$). Para $T \neq 298{,}15$ K o $n \neq 1$, el número 0,059 16 será distinto.

$$E = \left[E^{\circ\prime} - 0{,}059\,16 \log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right)\right] - E_{ref} \qquad (16.16)$$

donde $E^{\circ\prime}$ es el potencial formal del par $Fe^{3+} | Fe^{2+}$ y E_{ref} es el potencial del electrodo de referencia (que también se puede designar E_-). Si el volumen del analito es V_0 y el volumen de valorante es V, y si la reacción se completa en cada adición de valorante, se puede decir que $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] = (V_e - V)/V$. Sustituyendo esta expresión en la ecuación 16.16 y reordenando, nos encontramos con una ecuación lineal:

$$\underbrace{V\,10^{-nE/0{,}059\,16}}_{y} = \underbrace{V_e\,10^{-n(E_{ref} - E^{\circ\prime})/0{,}059\,16}}_{b} - \underset{\substack{\uparrow \\ x}}{V}\,\underbrace{10^{-n(E_{ref} - E^{\circ\prime})/0{,}059\,16}}_{m} \qquad (16.17)$$

Un gráfico de $V\,10^{-nE/0{,}059\,16}$ frente a V debe ser una línea recta cuya abscisa en el origen es V_e (figura 16.4). Si la fuerza iónica de la reacción es constante, los coeficientes de actividad son constantes y la ecuación 16.17 conduce a una línea recta en un amplio intervalo de volumen. Si la fuerza iónica aumenta a medida que se añade valorante, se puede usar sólo el 10-20% de los datos antes de V_e.

Complejo yodo-almidón

Muchos procedimientos analíticos están basados en valoraciones en las que interviene el yodo. El mejor indicador en estos casos es el almidón,[6] porque forma un complejo de color azul intenso con el yodo. El almidón no es un indicador redox, porque responde específicamente a la presencia del yodo, no a un cambio de potencial.

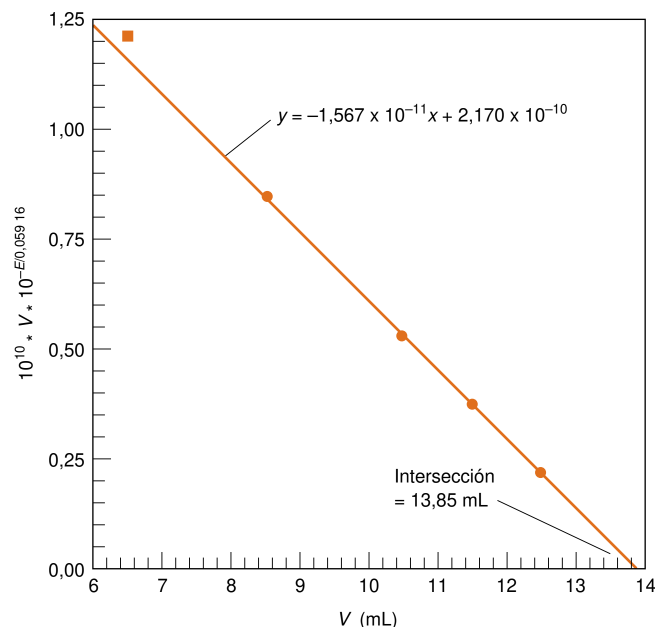


Figura 16.4 Gráfico de Gran para la valoración de Fe^{2+} con Ce^{4+} en disolución de H_2SO_4 del ejercicio 16.F.[4] La recta se ajustó a los cuatro puntos que se representan con círculos. En la función de ordenadas, el valor de n es 1. Los valores numéricos se multiplicaron por 10^{10} para mayor claridad del gráfico. Esta multiplicación no cambia el resultado.

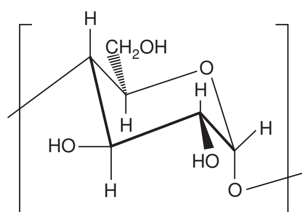


Figura 16.5 Estructura de la unidad elemental de amilosa.

La fracción activa del almidón es la amilosa, un polímero del azúcar α-D-glucosa, cuya unidad elemental se muestra en la figura 16.5. Se pueden acomodar pequeñas moléculas en el interior de un polímero de estructura filamentosa helicoidal (figura 16.6). En presencia de almidón, el yodo forma cadenas de moléculas de I_6, que se alojan a en el interior de la espiral de amilosa y el color se torna azul oscuro.



El almidón se biodegrada fácilmente, de manera que sus disoluciones o deben ser recientes o se deben preparar con un conservante, como el HgI_2 (~1 mg/100 mL) o timol. Un producto de la hidrólisis del almidón es la glucosa, que es un agente reductor. Una disolución de almidón parcialmente hidrolizada, por tanto, puede ser una fuente de error en una valoración redox.

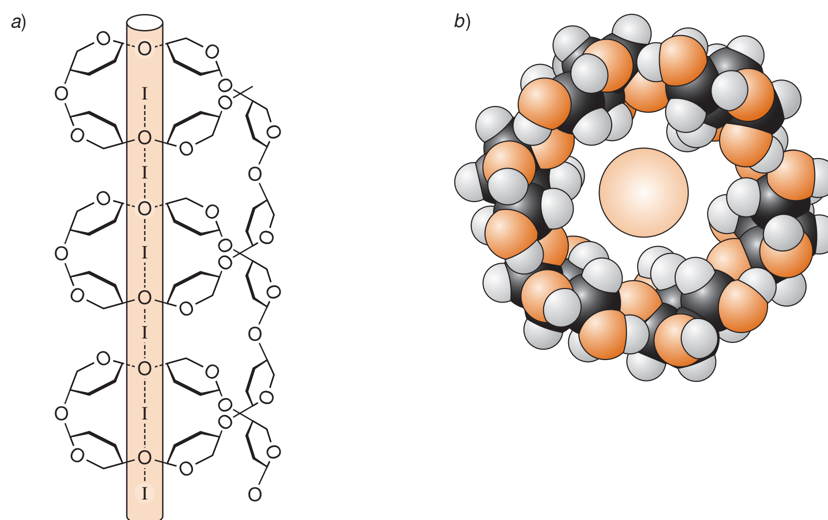


Figura 16.6 *a*) Estructura esquemática del complejo yodo-almidón. La cadena de amilosa forma una hélice que rodea las unidades de I_6. [Adaptado de H. DAVIS, W. SKRZYPEK y A. KHAN, «Iodine Binding by Amylopectin and Stability of the Amylopectin-Iodine Complex», *J. Polymer Sci.* **1994**, *A32*, 2267.] *b*) Vista superior de la hélice de almidón, donde se ve el yodo dentro de la hélice.[6] [Figura amablemente cedida por R. D. HANCOCK, Power Engineering, Salt Lake City.]

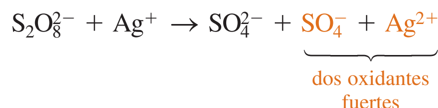
16.3 Ajuste del estado de oxiadación del analito

A veces es necesario ajustar el estado de oxidación del analito antes de valorarlo. Por ejemplo, el Mn^{2+} se puede **preoxidar** a MnO_4^-, y luego valorarlo con disolución estándar de Fe^{2+}. Estas transformaciones previas de estado de oxidación deben ser cuantitativas, y se debe destruir luego el exceso de reactivo utilizado.

El exceso de reactivo utilizado en un preajuste debe destruirse para que no interfiera en la valoración que sigue.

Preoxidación

Se pueden eliminar fácilmente varios oxidantes fuertes, después de la oxidación previa. El *peroxidisulfato* ($S_2O_8^{2-}$, también llamado *persulfato*) es un oxidante fuerte que necesita Ag^+ como catalizador



$$S_2O_8^{2-} + Ag^+ \rightarrow SO_4^{2-} + \underbrace{SO_4^- + Ag^{2+}}_{\text{dos oxidantes fuertes}}$$

El exceso de oxidante se destruye hirviendo la disolución, después que el analito se ha oxidado por completo.



$$2S_2O_8^{2-} + 2H_2O \xrightarrow{\text{a ebullición}} 4SO_4^{2-} + O_2 + 4H^+$$

La mezcla de $S_2O_8^{2-}$ y Ag^+ oxida el Mn^{2+} a MnO_4^-, el Ce^{3+} a Ce^{4+}, el Cr^{3+} a $Cr_2O_7^{2-}$ y el VO^{2+} a VO_2^+.

El *óxido de plata(II)* (Ag_2O) se disuelve en ácidos minerales concentrados para dar Ag^{2+}, que tiene un poder oxidante parecido al de la combinación $S_2O_8^{2-}$ y Ag^+. El exceso de Ag^{2+} se puede eliminar por ebullición



$$4Ag^{2+} + 2H_2O \xrightarrow{\text{a ebullición}} 4Ag^+ + O_2 + 4H^+$$

El *bismutato de sodio* ($NaBiO_3$) sólido tiene un poder oxidante semejante al de Ag^{2+} y $S_2O_8^{2-}$. El exceso de oxidante sólido se elimina por filtración.

El *peróxido de hidrógeno* es un buen oxidante en medio básico. Puede transformar el Co^{2+} en Co^{3+}, el Fe^{2+} en Fe^{3+} y el Mn^{2+} en MnO_2. El exceso de H_2O_2 se **dismuta** espontáneamente al hervir.



$$2H_2O_2 \xrightarrow{\text{a ebullición}} O_2 + 2H_2O$$

En una *dismutación*, un reactivo se convierte en productos de un estado de oxidación superior e inferior. El compuesto se oxida y reduce *a sí mismo*.

Cuestión a resolver Escribir una semirreacción en la que el H_2O_2 se comporte como oxidante y otra en la que actúe como reductor.

Prerreducción

El *cloruro estannoso* ($SnCl_2$) se puede utilizar para reducir el Fe^{3+} a Fe^{2+} en HCl caliente. El exceso de reductor se elimina añadiendo exceso de $HgCl_2$.



$$Sn^{2+} + 2HgCl_2 \rightarrow Sn^{4+} + Hg_2Cl_2 + 2Cl^-$$

a continuación se valora el Fe^{2+} con un oxidante.

El *cloruro cromoso* es un reductor fuerte, que se usa a veces para **prerreducir** al analito a un estado de oxidación más bajo. El exceso de Cr^{2+} se oxida por el O_2 atmosférico. El *dióxido de azufre* y el *sulfuro de hidrógeno* son reductores suaves, cuyo exceso se elimina hirviendo la disolución ácida después que la reducción ha sido completa.

Una importante técnica de reducción previa utiliza una columna rellena de un agente reductor. La figura 16.7 muestra un *reductor de Jones*, que contiene cinc recubierto de **amalgama** de cinc. Una amalgama es una disolución de un metal en mercurio. La amalgama se prepara mezclando cinc con disolución acuosa de $HgCl_2$ al 2% p durante unos 10 minutos, y después lavando con agua. Se puede reducir Fe^{3+} a Fe^{2+} pasándolo a través de un reductor de Jones, usando H_2SO_4 1 M como disolvente. Lavar bien la columna con agua, y valorar los lavados combinados con disolución estándar de MnO_4^-, Ce^{4+} o $Cr_2O_7^{2-}$. Hacer una determinación de blanco con el disolvente, que se hace pasar por la columna, de la misma manera que la muestra problema.

La mayoría de los analitos reducidos se vuelven a oxidar por el oxígeno atmosférico. Para evitar la oxidación, el analito reducido se recoge en una disolución ácida de Fe^{3+}. El

hierro férrico se reduce a Fe^{2+}, que es estable en medio ácido. Luego se valora el Fe^{2+} con un oxidante. De esta forma, se pueden valorar indirectamente elementos como el Cr, Ti, V y Mo.

El cinc es un reductor tan fuerte que el reductor de Jones no es muy selectivo.



$$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) \qquad E° = -0{,}764 \text{ V}$$

El *reductor de Walden*, relleno de Ag sólida en HCl 1 M, es más selectivo. El potencial de reducción deAg | AgCl (0,222 V) es suficientemente alto para que especies como Cr^{3+} o TiO^{2+} no interfieran en el análisis de un metal como el Fe^{3+}. Otro reductor selectivo usa gránulos de Cd metálico. En la determinación de niveles de óxidos de nitrógeno en el control de la contaminación ambiental,[7] los gases se convierten primero en NO_3^-, que no es fácil de analizar. Haciéndolo pasar por una columna llena de Cd, el NO_3^- se reduce a NO_2^-, y este último se puede determinar espectrofotométricamente.

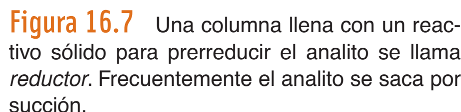
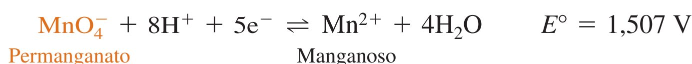


Figura 16.7 Una columna llena con un reactivo sólido para prerreducir el analito se llama *reductor*. Frecuentemente el analito se saca por succión.

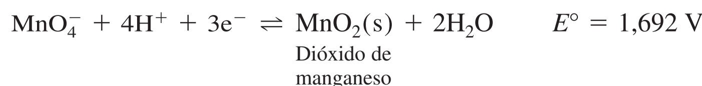
16.4 Oxidaciones con permanganato potásico

El permanganato potásico ($KMnO_4$) es un oxidante fuerte de intenso color violeta. En disoluciones fuertemente ácidas (pH ≲ 1) se reduce a Mn^{2+} incoloro.



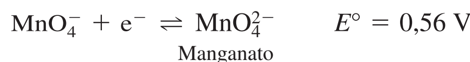
$$\underset{\text{Permanganato}}{MnO_4^-} + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \underset{\text{Manganoso}}{Mn^{2+}} + 4H_2O \qquad E° = 1{,}507 \text{ V}$$

En disolución neutra o alcalina el producto de reducción es el sólido MnO_2, de color pardo



$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons \underset{\text{Dióxido de manganeso}}{MnO_2(s)} + 2H_2O \qquad E° = 1{,}692 \text{ V}$$

En disolución fuertemente alcalina (NaOH 2 M), se produce ion manganato, de color verde.



$$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons \underset{\text{Manganato}}{MnO_4^{2-}} \qquad E° = 0{,}56 \text{ V}$$

El $KMnO_4$ sirve como autoindicador en disolución ácida.

En la tabla 16.3 se recogen algunas valoraciones representativas con permanaganato. En las valoraciones en medio fuertemente ácido, el $KMnO_4$ actúa de autoindicador, porque el producto de la reacción, Mn^{2+}, es incoloro (lámina en color número 9). Como punto final se toma la aparición de un tenue color rosa del exceso de MnO_4^-. Si el valorante es demasiado diluido para poderse observar, se puede usar ferroína como indicador.

Preparación y estandarización

El $KMnO_4$ no es un estándar primario.

El permanganato potásico no es un patrón primario, porque siempre contiene trazas de MnO_2. Además, el agua destilada de ordinario contiene bastantes impurezas orgánicas para reducir algo de MnO_4^- recién disuelto a MnO_2. Para preparar una disolución stock 0,02 M, disolver $KMnO_4$ en agua destilada, hervir durante una hora para acelerar la reacción entre MnO_4^- y las posibles impurezas orgánicas, y filtrar la mezcla resultante a través de una placa limpia de vidrio poroso, para eliminar el MnO_2 que haya precipitado. No se puede usar papel de filtro (¡materia orgánica!) en la filtración. Guardar el reactivo en una botella de vidrio de color oscuro. Las disoluciones acuosas de $KMnO_4$ son inestables debido a la reacción



$$4MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow 4MnO_2(s) + 3O_2 + 4OH^-$$

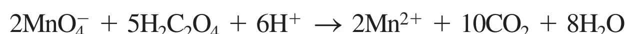
que es lenta en ausencia de MnO_2, Mn^{2+}, de calor, luz, ácidos y bases. El permanganato debe estandarizarse a menudo en trabajos muy precisos. Hay que preparar y estandarizar las disoluciones recién diluidas a partir de la disolución stock 0,02 M usando agua, que se destiló añadiendo algo de $KMnO_4$ y NaOH.

El permanganato potásico se puede estandarizar valorándolo con oxalato sódico ($Na_2C_2O_4$) o alambre de hierro puro electrolítico. Disolver en H_2SO_4 1 M oxalato sódico (que se puede adquirir en el comercio con una pureza del 99,9-99,95%), previamente secado (105 °C, 2 horas), y tratar con el 90-95% del volumen necesario de la disolución de $KMnO_4$,

Tabla 16.3 Aplicaciones analíticas de valoraciones con permanganato

Especie analizada	Reacción de oxidación	Notas
Fe^{2+}	$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$	Fe^{3+} se reduce a Fe^{2+} con Sn^{2+} o con el reductor de Jones. La valoración se lleva a cabo en H_2SO_4 1 M o HCl 1 M en presencia de Mn^{2+}, H_3PO_4 y H_2SO_4 . El Mn^{2+} inhibe la oxidación de Cl^- por MnO_4^-. El H_3PO_4 forma complejos con Fe^{3+} impidiendo la formación de clorocomplejos de Fe^{3+}, de color amarillo.
$H_2C_2O_4$	$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$	Añadir el 95% de valorante a 25 °C, y a continuación completar la valoración a 55º-60 °C.
Br^-	$Br^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Br_2(g) + e^-$	Valorar en H_2SO_4 2 M a ebullición para eliminar el $Br_2(g)$.
H_2O_2	$H_2O_2 \rightleftharpoons O_2(g) + 2H^+ + 2e^-$	Valorar en H_2SO_4 1 M.
HNO_2	$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 3H^+ + 2e^-$	Añadir exceso de disolución estándar de $KMnO_4$, y valorar por retroceso después de 15 minutos, a 40 °C, con Fe^{2+}.
As^{3+}	$H_3AsO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^-$	Valorar en HCl 1 M, usando como catalizador KI o ICl.
Sb^{3+}	$H_3SbO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3SbO_4 + 2H^+ + 2e^-$	Valorar en HCl 2 M.
Mo^{3+}	$Mo^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons MoO_2^{2+} + 4H^+ + 3e^-$	Reducir Mo en un reductor de Jones, y recoger el Mo^{3+} en exceso de Fe^{3+} y H_2SO_4 1 M. Valorar el Fe^{2+} formado.
W^{3+}	$W^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons WO_2^{2+} + 4H^+ + 3e^-$	Reducir W con Pb(Hg) a 50 °C, y valorar en HCl 1 M.
U^{4+}	$U^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^-$	Reducir U a U^{3+} con un reductor de Jones. Exponer el aire para transformarlo en U^{4+}, que se valora en H_2SO_4 1 M.
Ti^{3+}	$Ti^{3+} + H_2O \rightleftharpoons TiO^{2+} + 2H^+ + e^-$	Reducir el Ti a Ti^{3+} con un reductor de Jones, y recoger el Ti^{3+} en exceso de Fe^{3+} y H_2SO_4 1 M. Valorar el Fe^{2+} formado.
Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, La^{3+}, Th^{4+}, Pb^{2+}, Ce^{3+}, BiO^+, Ag^+	$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$	Precipitar el oxalato del metal. Disolver en ácido, y valorar el $H_2C_2O_4$.
$S_2O_8^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 2Fe^{2+} + 2H^+ \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + 2HSO_4^-$	Se añade peroxidisulfato a un exceso de disolución estándar de Fe^{2+} que contiene H_3PO_4. El Fe^{2+} que no ha reaccionado se valora con MnO_4^-.
PO_4^{3-}	$Mo^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons MoO_2^{2+} + 4H^+ + 3e^-$	Se precipita como $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$, y el precipitado se disuelve en H_2SO_4. El Mo(VI) se reduce como antes, y se valora.

a temperatura ambiente. Después calentar la disolución a 55–60 °C, y acabar la valoración añadiendo lentamente $KMnO_4$. Restar el valor del blanco, para tener en cuenta la cantidad necesaria de valorante (normalmente una gota) para teñir la disolución de color rosa.



$$2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

Si se usa alambre de hierro puro como estándar, disolverlo en H_2SO_4 1,5 M en atmósfera de nitrógeno. El producto de la reacción es Fe^{2+}, y la disolución, una vez fría, se puede usar para estandarizar $KMnO_4$ (u otros oxidantes), sin especiales precauciones. Añadir 5 mL de ácido fosfórico 83% p por cada 100 mL de disolución, para enmascarar el color amarillo del Fe^{3+}, y hacer así más fácilmente visible el punto final. El sulfato ferroso amónico, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, y el sulfato ferroso de etilendiamonio, $Fe(H_3NCH_2CH_2NH_3)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, son suficientemente puros para usarse como patrones en la mayoría de las aplicaciones.

16.5 Oxidación con Ce^{4+}

La reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+} tiene lugar de forma limpia en disoluciones ácidas. El acuoión $Ce(H_2O)_n^{4+}$, probablemente no existe en ninguna de estas disoluciones, porque Ce (IV) se une a los aniones (ClO_4^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-) muy fuertemente. Las variaciones del potencial formal $Ce^{4+}|Ce^{3+}$ en diferentes medios es una prueba de estas interacciones.

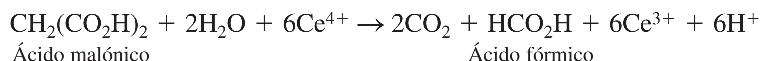
El que existan diferentes potenciales formales implica que existen diferentes especies de Ce en cada disolución.



$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad \text{Potencial formal} \begin{cases} 1{,}70 \text{ V en } HClO_4 \text{ 1 F} \\ 1{,}61 \text{ V en } HNO_3 \text{ 1 F} \\ 1{,}47 \text{ V en HCl 1 F} \\ 1{,}44 \text{ V en } H_2SO_4 \text{ 1 F} \end{cases}$$

El Ce^{4+} es amarillo y el Ce^{3+} es incoloro, pero el cambio de color no es tan claro como para que el Ce pueda ser autoindicador. En las valoraciones con Ce^{4+} son indicadores redox adecuados la ferroína y otras fenantrolinas sustituidas (tabla 16.2).

En la mayoría de las determinaciones se puede usar Ce^{4+} en lugar de $KMnO_4$. Además, el ion cérico encuentra aplicaciones en el análisis de muchos compuestos orgánicos. En la reacción oscilante de la demostración 15.1 el Ce^{4+} oxida el ácido malónico a CO_2 y a ácido fórmico:



$$\underset{\text{Ácido malónico}}{CH_2(CO_2H)_2} + 2H_2O + 6Ce^{4+} \rightarrow 2CO_2 + \underset{\text{Ácido fórmico}}{HCO_2H} + 6Ce^{3+} + 6H^+$$

Esta reacción se puede usar para el análisis cuantitativo de ácido malónico, calentando una muestra en $HClO_4$ 4 M con exceso de disolución estándar de Ce^{4+}, y valorando por retroceso el Ce^{4+} que no ha reaccionado con Fe^{2+}. Procedimientos análogos se pueden aplicar a muchos alcoholes, aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos.

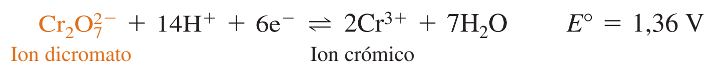
Preparación y estandarización

El estándar primario hexanitrocerato (IV) de amonio, $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, se puede disolver en H_2SO_4 1 M, y usar directamente. Aunque el poder oxidante del Ce^{4+} es mayor en $HClO_4$ o en HNO_3, estas disoluciones se descomponen poco a poco fotoquímicamente con oxidación concomitante del agua. El Ce^{4+} en H_2SO_4 es estable indefinidamente. Las disoluciones en HCl son inestables, porque el Cl^- se oxida a Cl_2. Las disoluciones de Ce^{4+} en ácido sulfúrico se pueden utilizar en valoraciones de muestras en HCl, porque la reacción con el analito es rápida, mientras que la reacción con Cl^- es lenta. Algunas sales menos caras, como $Ce(HSO_4)_4$, $(NH_4)_4Ce(SO_4)_4 \cdot 2\,H_2O$ y $CeO_2 \cdot xH_2O$ (también llamado $Ce(OH)_4$), son adecuadas para preparar valorantes, que posteriormente se deben estandarizar con $Na_2C_2O_4$ o Fe, como se describe para el MnO_4^-.

16.6 Oxidación con dicromato potásico

Los residuos de Cr(VI) son tóxicos, y no deben verterse en el desagüe. Vea el recuadro 2.1.

En disolución ácida, el ion dicromato, de color naranja, es un oxidante fuerte que se reduce a ion crómico.

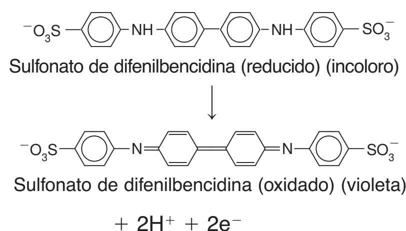


$$\underset{\text{Ion dicromato}}{Cr_2O_7^{2-}} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons \underset{\text{Ion crómico}}{2Cr^{3+}} + 7H_2O \qquad E^\circ = 1{,}36 \text{ V}$$

En HCl 1 M, el potencial formal es exactamente 1,00 V, y en H_2SO_4 2 M, 1,11 V; de manera que el dicromato es un oxidante menos fuerte que el MnO_4^- o que el Ce^{4+}. En disolución básica, el $Cr_2O_7^{2-}$ se convierte en ion cromato (CrO_4^{2-}) de color amarillo que no tiene propiedades oxidantes:



$$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \rightleftharpoons Cr(OH)_3(s, \text{hidratado}) + 5OH^- \qquad E^\circ = -0{,}12 \text{ V}$$



El dicromato potásico $K_2Cr_2O_7$ es un estándar primario. Sus disoluciones son estables, y es barato. Puesto que el $Cr_2O_7^{2-}$ es de color naranja y los complejos de Cr^{3+} van del verde al violeta, se deben utilizar indicadores con cambios perceptibles de color, como el ácido difenilaminosulfónico o el ácido difenilbencidinsulfónico, para detectar el punto final de las valoraciones. Alternativamente, las reacciones se pueden seguir con electrodos de Pt y de calomelanos.

El dicromato potásico no es un oxidante tan fuerte como el $KMnO_4$ o el Ce^{4+}. Se utiliza sobre todo para la determinación de Fe^{2+}, e indirectamente, de muchas especies que

oxiden Fe^{2+} a Fe^{3+}. En análisis indirectos, la muestra se trata con un exceso de Fe^{2+}, y el Fe^{2+} que no ha reaccionado se valora luego con $K_2Cr_2O_7$. Entre las especies que se pueden analizar de este modo se encuentra ClO_3^-, NO_3^-, MnO_4^- y peróxidos orgánicos.

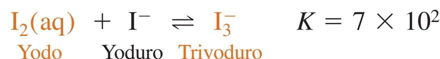
El recuadro 16.1 describe el uso del dicromato en análisis de la contaminación del agua.

16.7 Métodos en los que interviene el yodo

Cuando un analito reductor se valora directamente con yodo (para producir I^-), el método se llama *yodimetría*. En una *yodometría*, un analito oxidante se añade a un exceso de I^- para producir yodo, que luego se valora con disolución estándar de tiosulfato.

Yodimetría: Valoración *con* yodo
Yodometría: Valoración *del* yodo producido en una reacción química.

El yodo molecular es muy poco soluble en agua ($1{,}3 \times 10^{-3}$ M a 20 °C), pero su solubilidad aumenta por formación de un complejo con yoduro.



$$\underset{\text{Yodo}}{I_2(aq)} + \underset{\text{Yoduro}}{I^-} \rightleftharpoons \underset{\text{Triyoduro}}{I_3^-} \qquad K = 7 \times 10^2$$

Una disolución formada por I_2 1,5 mM + KI 1,5 mM en en agua contiene[14]
I_2 0,9 mM
I^- 0,9 mM
I_3^- 0,6 mM
I_5^- 5 μM
I_6^{2-} 40 nM
HOI 0,3 μM

Una disolución típica de triyoduro I_3^- 0,05 M para valoraciones se prepara disolviendo 0,12 moles de KI y 0,05 moles de I_2 en un litro de agua. Cuando decimos que usamos yodo como valorante, casi siempre queremos decir que estamos usando una disolución de I_2 con un exceso de I^-.

Uso del almidón como indicador

Como se describe en el apartado 16.2, se usa almidón como indicador de yodo. En una disolución que no tenga otra especie coloreada, es posible ver el color de una disolución de I_3^- ~5 μM. Con almidón, el límite de detección se puede rebajar en un factor de 10.

En las yodimetrías (valoraciones *con* I_3^-), el almidón se puede añadir al principio de la valoración. La primera gota en exceso de I_3^-, después del punto de equivalencia, colorea de azul oscuro la disolución. En las yodometrías (valoraciones *de* I_3^-) hay presente I_3^- durante toda la valoración hasta el punto de equivalencia. *El almidón no debe añadirse en estas reacciones, sino inmediatamente antes del punto de equivalencia* [que se detecta visualmente por decoloración del I_3^- (lámina en color número 11)]. De lo contrario, algo de yodo tiende a seguir unido a las partículas de almidón, después de alcanzarse el punto de equivalencia.

Otra manera de usar el almidón es añadiendo unos pocos mL de *p*-xileno al recipiente de valoración agitado vigorosamente. Después de cada adición del reactivo en las proximidades del punto final, dejar de agitar lo suficiente para observar el color de la fase orgánica. El I_2 es 400 veces más soluble en *p*-xileno que en agua, y su color se detecta fácilmente en la fase orgánica.[15]

La formación del complejo yodo-almidón depende de la temperatura. A 50 °C, el color tiene una intensidad 10 veces menor que a 25 °C. Si se requiere máxima sensibilidad, se recomienda enfriar en agua de hielo.[16] Los disolventes orgánicos disminuyen la afinidad del yodo por el almidón, y reducen de forma sensible la utilidad de este indicador.

Preparación y estandarización de las disoluciones de I_3^-

El triyoduro, I_3^-, se prepara disolviendo I_2 en exceso de KI. El I_2 sublimado es suficientemente puro para ser un patrón primario, pero rara vez se usa como patrón, porque se evapora mientras se pesa. En lugar de eso, se pesa rápidamente una cantidad aproximada de I_2, y la disolución de I_3^- se estandariza con una muestra pura de analito o con As_4O_6 o $Na_2S_2O_3$.

Los vapores de I_2 son tóxicos, y su presión en equilibrio con yodo sólido y I_3^- acuoso es significativa. Los recipientes que contienen I_2 o I_3^- se deben cerrar bien, y guardar en una campana extractora de gases. Los restos de disoluciones de I_3^- no se deben tirar al desagüe dentro del laboratorio.

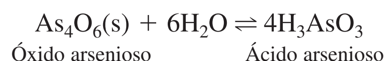
Las disoluciones ácidas de I_3^- son inestables, porque el I^- en exceso se oxida lentamente por el aire:



$$6I^- + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2I_3^- + 2H_2O$$

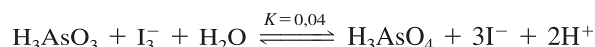
En disoluciones neutras, la oxidación es insignificante en ausencia de calor, luz y iones metálicos.

El triyoduro se puede estandarizar por reacción con óxido arsenioso, As_4O_6, de calidad patrón primario (figura 16.8). Cuando el As_4O_6 se disuelve en disolución ácida se forma el ácido arsenioso:



$$\underset{\text{Óxido arsenioso}}{As_4O_6(s)} + 6H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{Ácido arsenioso}}{4H_3AsO_3}$$

Este último reacciona con I_3^- como sigue:



$$H_3AsO_3 + I_3^- + H_2O \xrightleftharpoons{K=0{,}04} H_3AsO_4 + 3I^- + 2H^+$$

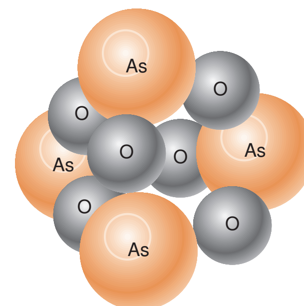
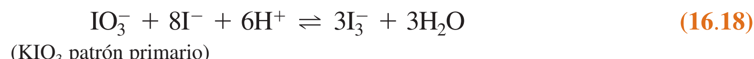


Figura 16.8 La molécula As_4O_6 consta de un tetraedro As_4, con un puente de oxígeno en cada vértice.

HOI: Ácido hipoyodoso
IO_3^-: Yodato

Puesto que la constante de equilibrio es pequeña, la concentración de H^+ se debe mantener baja para asegurar una reacción completa. Si $[H^+]$ es *demasiado* baja (pH $\gtrsim$ 11), el triyoduro se dismuta a ácido hipoyodoso, yodato y yoduro. La estandarización de ordinario se lleva a cabo a pH 7-8 en tampón bicarbonato.

Un excelente modo de hacer una disolución estándar de I_3^- es añadir una cantidad pesada de yodato potásico puro a un pequeño exceso de KI[17]. Al añadir un exceso de ácido fuerte (para dar pH $\approx$ 1) produce I_3^- por una reacción cuantitativa inversa de la dismutación:



$$\underset{(KIO_3 \text{ patrón primario})}{IO_3^-} + 8I^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3I_3^- + 3H_2O \qquad (16.18)$$

Una disolución reciente de yodato acidificada a la que se añade yoduro se puede usar para estandarizar tiosulfato. El I_3^- se debe usar inmediatamente, o de lo contrario es oxidado por el aire. La única desventaja de KIO_3 es su baja masa molecular con relación al número de electrones que acepta. Esta propiedad conduce a errores relativos de pesada mayores que los deseables, al preparar sus disoluciones.

Recuadro 16.1 Análisis de carbono medioambiental y demanda de oxígeno

Los vertidos de residuos industriales se caracterizan y regulan, entre otros parámetros, por su contenido en carbono y su demanda de oxígeno.[8] El *carbono inorgánico* (IC) se define como el $CO_2(g)$ liberado cuando el agua se acidifica a pH < 2 con H_3PO_4 y se purga con argón o nitrógeno. El IC corresponde a carbonato y bicarbonato en la muestra. Después de eliminar el carbono inorgánico por ácido, el *carbono orgánico total* (TOC) es igual al CO_2 producido por oxidación de la materia orgánica en el agua:



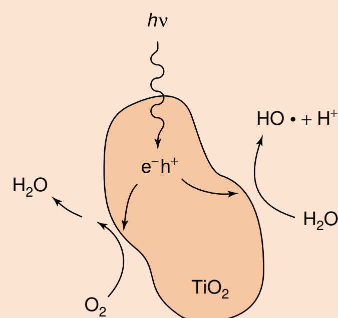
$$\text{Análisis de TOC:} \qquad \text{Carbono total} \xrightarrow[\text{catalizador metálico}]{O_2\,/\,\sim 700\ °C} CO_2$$

El agua del grifo contiene habitualmente un contenido TOC de 50-500 ng C/mL. El *carbono total* (TC) se define como la suma TC = TOC + IC.

Los instrumentos que usan diferentes técnicas de oxidación dan valores distintos de TOC, porque no toda la materia orgánica se oxida en según qué técnica. El estado actual de conocimiento es que el TOC se define realmente como el resultado obtenido con un instrumento determinado.

Los instrumentos comerciales que miden el TOC por el procedimiento de oxidación térmica tienen límites de detección de 4-50 ppb (4-50 μg C/L). Otro instrumento oxida la materia orgánica, irradiando una suspensión en agua del catalizador sólido TiO_2 (0,2 g/L), a pH 3,5, con luz UV.[9] La luz crea pares de electrón-hueco en el TiO_2[10] (apartado 15.8). Los huecos oxidan el H_2O a radicales hidroxilo (HO·), que es un oxidante fuerte, que convierte el carbono orgánico en CO_2, que a su vez se mide por la conductividad eléctrica del ácido carbónico. La lámina en color 10 muestra un instrumento en el cual se expone $K_2S_2O_8$ en medio ácido a radiación UV para generar radicales sulfato (SO_4^-) que oxidan la materia orgánica a CO_2.

La *demanda total de oxígeno* (TOD) nos indica cuánto O_2 se necesita para una combustión completa de los contaminantes de un vertido. Se mezcla un volumen de N_2 con una cantidad conocida de O_2 con la muestra, y se lleva a cabo una combustión completa. El O_2 residual se mide con un sensor potenciométrico (recuadro



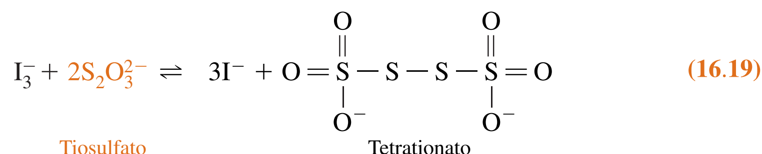
La radiación UV absorbida por el TiO_2 crea un par electrón-hueco. El hueco oxida el H_2O a un potente oxidante, el OH·. El electrón reduce el O_2 disuelto a H_2O siguiendo una cadena de reacciones. El TiO_2 es un catalizador, y el O_2 se consume según la reacción neta: $C + O_2 \rightarrow CO_2$.

17.1). Las distintas especies que existen en un agua residual consumen diferentes cantidades de O_2. Por ejemplo, la urea consume 5 veces más O_2 que el ácido fórmico. Especies como NH_3 y H_2S también contribuyen al TOD.

Algunos contaminantes se pueden oxidar calentando a reflujo la muestra con dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$). La *demanda química de oxígeno* (COD) se define como el oxígeno químicamente equivalente al ($Cr_2O_7^{2-}$) consumido en este proceso. Cada ($Cr_2O_7^{2-}$) consume 6 electrones (para formar 2 Cr^{3+}) y cada O_2 consume 4 electrones (para formar H_2O). Por consiguiente, un mol de ($Cr_2O_7^{2-}$) es equivalente a 1,5 moles de O_2 en este cálculo. El análisis de COD se lleva a cabo calentando a reflujo el agua contaminada, durante dos horas, con un exceso de disolución estándar de ($Cr_2O_7^{2-}$) en H_2SO_4 en presencia de catalizador Ag^+. El ($Cr_2O_7^{2-}$) que no ha reaccionado se mide luego por valoración con Fe^{2+} estándar o por espectrofotometría. Muchas regulaciones en operaciones industriales se definen en términos de análisis de COD en aguas residuales. El parámetro «oxidabilidad», que se usa en Europa, es análogo al COD. La oxidabilidad se mide hirviendo a reflujo con disolución ácida de permanganato a 100 °C durante 10 minutos. Cada MnO_4^-

Uso de tiosulfato sódico

El tiosulfato de sodio es un valorante casi universal del triyoduro. En disoluciones neutras o ácidas, el triyoduro oxida el tiosulfato a tetrationato:



$$I_3^- + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 3I^- + O{=}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle O^-}{|}}{S}}{-}S{-}S{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle O^-}{|}}{S}}{=}O \qquad (16.19)$$

Tiosulfato   Tetrationato

En disolución básica el I_3^- se dismuta a I^- y HOI. Como el hipoyodito oxida al tiosulfato a sulfato, la estequiometría de la reacción 16.19 cambia, y la valoración del I_3^- con tiosulfato se lleva a cabo a pH inferior a 9. La forma corriente del tiosulfato, $Na_2S_2O_3{\cdot}5\,H_2O$, no es

El patrón primario $Na_2S_2O_3$ anhidro puede prepararse a partir del pentahidrato.[18]



a) TiO_2 mezclado con PVC antes de la irradiación



b) Después de irradiación durante 20 días

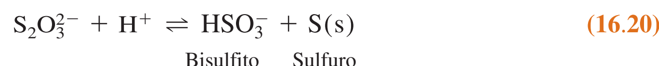
He aquí una idea ecológica: el TiO_2 se puede mezclar con plástico de cloruro de polivinilo (PVC) para que éste se degrade por la luz solar.[11] El PVC normal dura muchos años en los vertederos municipales después de ser depositado. El PVC mezclado con TiO_2 podría descomponerse en un breve tiempo. [Con autorización de H. HIDAKA y S. HORIKOSHI, Universidad de Meisei, Toquio.]

consume 5 electrones, y es químicamente equivalente a 1,25 moles de O_2.

La *demanda bioquímica de oxígeno* (BOD) se define como el O_2 necesario para la degradación bioquímica, por microorganismos, de los materiales orgánicos. El procedimiento consiste en incubar en un recipiente sellado una muestra de agua residual sin espacio de aire extra durante cinco días a 20 °C, en la oscuridad, mientras los microbios metabolizan los compuestos orgánicos que hay en el agua. El O_2 disuelto en la disolución se mide antes y después de la incubación. La diferencia de esas dos medidas es el BOD.[12] El BOD también mide especies como HS^- y Fe^{2+} que puedan estar en el agua. Se añaden inhibidores para impedir la oxidación de especies nitrogenadas como el NH_3. Existe un gran interés en desarrollar un método rápido para dar información equivalente al BOD. Por ejemplo, si el ferricianuro ($Fe(CN)_6^{3-}$) sustituye al O_2 como un colector de electrones en la degradación bacteriana de la materia orgánica, el tiempo de análisis podría reducirse a 1 hora.[13]

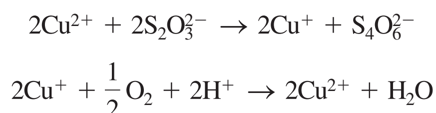
suficientemente pura para ser un patrón primario. En su lugar, el tiosulfato de ordinario se estandariza por reacción con una disolución reciente de I_3^-, preparada a partir de KIO_3 y KI, o una disolución de I_3^- estandarizada con As_4O_6.

Una disolución estable de $Na_2S_2O_3$ se puede preparar disolviendo el reactivo en agua destilada de gran calidad, recientemente hervida. El CO_2 disuelto acidifica la disolución, y favorece la dismutación del $S_2O_3^{2-}$:



$$\underset{}{S_2O_3^{2-}} + H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{Bisulfito}}{HSO_3^-} + \underset{\text{Sulfuro}}{S(s)} \qquad \textbf{(16.20)}$$

Los iones metálicos catalizan la oxidación atmosférica del tiosulfato:



$$2Cu^{2+} + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2Cu^+ + S_4O_6^{2-}$$

$$2Cu^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ \rightarrow 2Cu^{2+} + H_2O$$

Las disoluciones de tiosulfato se deben guardar en la oscuridad. Añadiendo 0,1 g de carbonato sódico por litro mantiene el pH en un valor óptimo para estabilizar la disolución. Se deben añadir también unas tres gotas de cloroformo en los frascos de disoluciones de tiosulfato, para evitar el crecimiento bacteriano. Las disoluciones ácidas de tiosulfato son

Tabla 16.4 Valoraciones con triyoduro estándar (valoraciones yodimétricas)

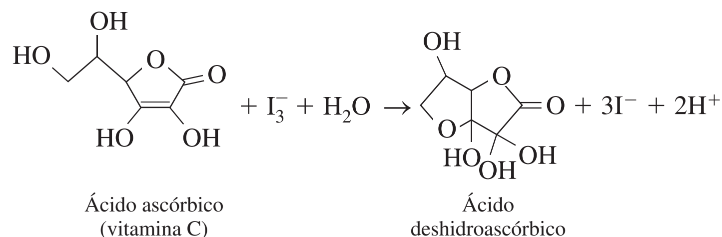
Especies analizadas	Reacción de oxidación	Notas
As^{3+}	$H_3AsO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^-$	Valorar directamente con I_3^- en disolución de $NaHCO_3$.
Sn^{2+}	$SnCl_4^{2-} + 2Cl^- \rightleftharpoons SnCl_6^{2-} + 2e^-$	El Sn(IV) se reduce a Sn(II) con Pb o Ni granulados, en HCl 1 M, y el Sn(II) M se valora en ausencia de oxígeno.
N_2H_4	$N_2H_4 \rightleftharpoons N_2 + 4H^+ + 4e^-$	Valorar en disolución acuosa de $NaHCO_3$.
SO_2	$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$ $H_2SO_3 + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$	Añadir SO_2 (o H_2SO_3 o HSO_3^- o SO_3^{2-}) a un exceso de I_3^- estándar en disolución ácida, y valorar por retroceso el I_3^- que no ha reaccionado con tiosulfato sódico.
H_2S	$H_2S \rightleftharpoons S(s) + 2H^+ + 2e^-$	Añadir H_2S a exceso de I_3^- en HCl 1 M y valorar por retroceso con tiosulfato.
Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}	$M^{2+} + H_2S \rightarrow MS(s) + 2H^+$ $MS(s) \rightleftharpoons M^{2+} + S + 2e^-$	Precipitar y lavar el sulfuro del metal. Disolver en HCl 3 M con exceso de I_3^- y valorar por retroceso con tiosulfato.
Cisteína, glutatión, ácido tioglicólico, mercaptoetanol	$2RSH \rightleftharpoons RSSR + 2H^+ + 2e^-$	Valorar el compuesto sulfhidrílico a pH 4-5 con I_3^-.
HCN	$I_2 + HCN \rightleftharpoons ICN + I^- + H^+$	Valorar en tampón carbonato-bicarbonato, usando *p*-xileno como indicador de extracción.
$H_2C{=}O$	$H_2CO + 3OH^- \rightleftharpoons HCO_2^- + 2H_2O + 2e^-$	Añadir exceso de I_3^- y algo de NaOH a la muestra problema. Después de 5 minutos, añadir HCl, y valorar por retroceso con tiosulfato.
Glucosa (y otros azúcares reductores)	$R\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}H + 3OH^- \rightleftharpoons RCO_2^- + 2H_2O + 2e^-$	Añadir exceso de I y algo de NaOH a la muestra problema. Después de 5 minutos, añadir HCl y valorar por retroceso con tiosulfato.
Ácido ascórbico (vitamina C)	Ascorbato + $H_2O \rightleftharpoons$ deshidroascorbato + $2H^+ + 2e^-$	Valorar directamente con I_3^-.
H_3PO_3	$H_3PO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^-$	Valorar en disolución de $NaHCO_3$.

inestables, pero el reactivo se puede usar para valorar I_3^- en disolución ácida, porque la reacción con triyoduro es más rápida que la reacción 16.20.

Aplicaciones analíticas del yodo

Los agentes reductores se pueden valorar directamente con I_3^- estándar en presencia de almidón, hasta alcanzar el punto final del complejo yodo-almidón, de intenso color azul (tabla 16.4). Un ejemplo es la determinación yodimétrica de vitamina C.





Ácido ascórbico (vitamina C) — Ácido deshidroascórbico

Diversos agentes oxidantes se pueden valorar con exceso de I^- para producir I_3^-, (tabla 16.5, recuadro 16.2). El análisis yodométrico se acaba valorando el I_3^- liberado con tiosulfato estándar. El almidón no se añade hasta justo antes del punto final.



Tabla 16.5 Valoración del I_3^- producido por el analito (valoraciones yodométricas).

Especies analizadas	Reacción de oxidación	Notas
Cl_2	$Cl_2 + 3I^- \rightleftharpoons 2Cl^- + I_3^-$	Reacción en ácido diluido.
$HOCl$	$HOCl + H^+ + 3I^- \rightleftharpoons Cl^- + I_3^- + H_2O$	Reacción en H_2SO_4 0,5 M.
Br_2	$Br_2 + 3I^- \rightleftharpoons 2Br^- + I_3^-$	Reacción en ácido diluido.
BrO_3^-	$BrO_3^- + 6H^+ + 9I^- \rightleftharpoons Br^- + 3I_3^- + 3H_2O$	Reacción en H_2SO_4 0,5 M.
IO_3^-	$2IO_3^- + 16I^- + 12H^+ \rightleftharpoons 6I_3^- + 6H_2O$	Reacción en HCl 0,5 M.
IO_4^-	$2IO_4^- + 22I^- + 16H^+ \rightleftharpoons 8I_3^- + 8H_2O$	Reacción en HCl 0,5 M.
O_2	$O_2 + 4Mn(OH)_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 4Mn(OH)_3$ $2Mn(OH)_3 + 6H^+ + 6I^- \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 2I_3^- + 6H_2O$	La muestra se trata con Mn^{2+}, NaOH y KI. Después de un minuto, se acidifica con H_2SO_4 y se valora el I_3^-.
H_2O_2	$H_2O_2 + 3I^- + 2H^+ \rightleftharpoons I_3^- + 2H_2O$	Reacción en H_2SO_4 1 M con catalizador de NH_4MoO_3.
O_3[a]	$O_3 + 3I^- + 2H^+ \rightleftharpoons O_2 + I_3^- + H_2O$	Se pasa el O_3 a través de disolución neutra de KI al 2% en peso. Se añade H_2SO_4 y se valora.
NO_2^-	$2HNO_2 + 2H^+ + 3I^- \rightleftharpoons 2NO + I_3^- + 2H_2O$	Se elimina el óxido nítrico (burbujeando CO_2 generado *in situ*) antes de valorar el I_3^-.
As^{5+}	$H_3AsO_4 + 2H^+ + 3I^- \rightleftharpoons H_3AsO_3 + I_3^- + H_2O$	Reacción en HCl 5 M.
$S_2O_8^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 3I^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-} + I_3^-$	Reacción en disolución neutra. Después, acidificar y valorar.
Cu^{2+}	$2Cu^{2+} + 5I^- \rightleftharpoons 2CuI(s) + I_3^-$	Se usa NH_4HF_2 como tampón.
$Fe(CN)_6^{3-}$	$2Fe(CN)_6^{3-} + 3I^- \rightleftharpoons 2Fe(CN)_6^{4-} + I_3^-$	Reacción en HCl 1 M.
MnO_4^-	$2MnO_4^- + 16H^+ + 15I^- \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 5I_3^- + 8H_2O$	Reacción en HCl 0,1 M.
MnO_2	$MnO_2(s) + 4H^+ + 3I^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + I_3^- + 2H_2O$	Reacción en H_3PO_4 o HCl 0,5 M.
$Cr_2O_7^{2-}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 9I^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 3I_3^- + 7H_2O$	La reacción en HCl 0,4 M tarda unos 5 minutos en completarse, y es particularmente sensible a la oxidación por aire.
Ce^{4+}	$2Ce^{4+} + 3I^- \rightleftharpoons 2Ce^{3+} + I_3^-$	Reacción en H_2SO_4 1 M.

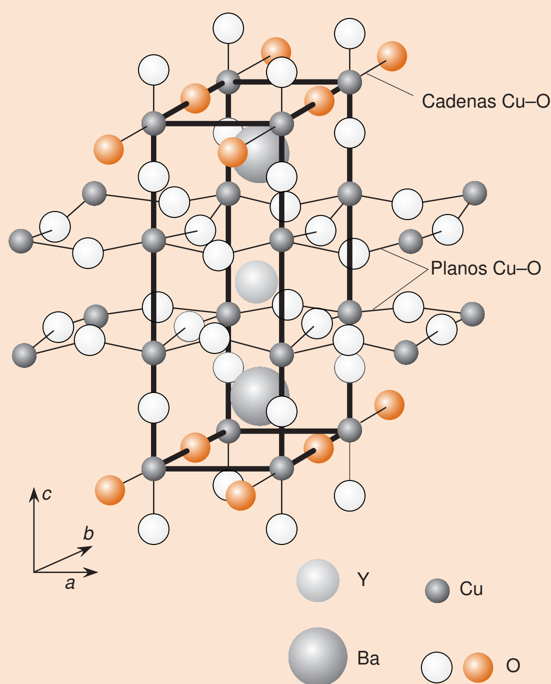
a. El pH debe ser igual o mayor que 7 cuando se añade O_3 a I^-. En disolución ácida un mol de O_3 produce 1,25 moles de I_3^-, no un mol de I_3^-. [N. V. Klassen, D. Marchington y H. C. E. McGowan, *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 2921.]

Recuadro 16.2 Análisis yodométrico de superconductores de alta temperatura

Una aplicación importante de los superconductores (ver la introducción de este capítulo) es en la fabricación de electroimanes potentes que se necesitan para el trazado de imágenes por resonancia magnética en aplicaciones médicas. Los conductores ordinarios que se utilizan en estos imanes necesitan una cantidad ingente de potencia eléctrica. Puesto que a través de un superconductor la electricidad circula sin resistencia alguna, una vez que empieza a circular corriente por una bobina electromagnética se puede suprimir el voltaje. La corriente continúa pasando, y el consumo de potencia es 0, porque la resistencia es 0.

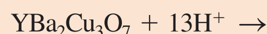
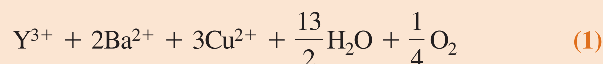
Un hito en la tecnología de superconductores tuvo lugar cuando se descubrió[19] el óxido triple de Y, Ba y Cu, $YBa_2Cu_3O_7$, cuya estructura cristalina se muestra abajo. Cuando se calienta, este material pierde fácilmente átomos de oxígeno en las cadenas de Cu—O, y se puede observar cualquier composición entre $YBa_2Cu_3O_7$ y $YBa_2Cu_3O_6$.

Cuando se descubrieron los superconductores de alta temperatura, el contenido en oxígeno de la fórmula $YBa_2Cu_3O_x$ se desconocía. $YBa_2Cu_3O_7$ representa un conjunto inusual de estados de oxidación, porque los estados normales del itrio y del bario son Y^{3+} y Ba^{2+}, y los estados normales del cobre son Cu^{2+} y Cu^{+}. Si todo el cobre fuera Cu^{2+}, la fórmula del superconductor sería $(Y^{3+})(Ba^{2+})_2(Cu^{2+})_3(O^{2-})_{6,5}$, con una carga catiónica de $+13$ y una carga aniónica de -13. Si hay Cu^{+}, el contenido en oxígeno sería menos de 6,5 por unidad de fórmula. La composición $YBa_2Cu_3O_7$ exige que haya Cu^{3+}, que es más bien raro. Desde un punto de vista formal, $YBa_2Cu_3O_7$ se puede pensar como $(Y^{3+})(Ba^{2+})_2(Cu^{2+})_2(Cu^{3+})(O^{2-})_7$ con una carga catiónica de $+14$ y una carga aniónica de -14.



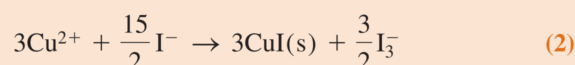
Estructura del $YBa_2Cu_3O_7$, reproducida de G. F. Holland y A. M. Stacy, «Physical Properties of the Quaternary Oxide Superconductor $YBa_2Cu_3O_x$», *Acc. Chem. Res.*, **1988**, *21*, 8. Cadenas unidimensionales de Cu—O (que se muestran en color) siguen el eje cristalográfico *b* y las capas bidimensionales Cu—O se encuentran en el plano *a–b*. Por pérdida de los átomos de oxígeno coloreados a altas temperaturas se forma el $YBa_2Cu_3O_6$,

Las valoraciones redox demostraron ser el modo más fiable de medir el estado de oxidación del cobre, y por consiguiente de deducir el contenido de oxígeno del $YBa_2Cu_3O_x$.[20] Un método yodométrico implica dos experimentos. En el experimento A, el $YBa_2Cu_3O_x$ se disuelve en ácido diluido, en el cual el Cu^{3+} se convirtió en Cu^{2+}. Por simplicidad, escribimos las ecuaciones suponiendo la fórmula $YBa_2Cu_3O_7$, pero podríamos ajustar estas ecuaciones para $x \neq 7$.[21]

$$YBa_2Cu_3O_7 + 13H^+ \rightarrow$$
$$Y^{3+} + 2Ba^{2+} + 3Cu^{2+} + \frac{13}{2}H_2O + \frac{1}{4}O_2 \qquad (1)$$

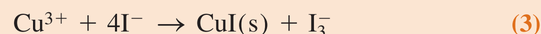
El contenido total en cobre se determina por tratamiento con yoduro



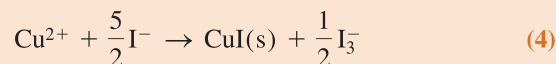
$$3Cu^{2+} + \frac{15}{2}I^- \rightarrow 3CuI(s) + \frac{3}{2}I_3^- \qquad (2)$$

y por valoración del triyoduro liberado con disolución estándar de tiosulfato, de acuerdo con la reacción 16.19. Cada mol de Cu en $YBa_2Cu_3O_7$ es equivalente a un mol de $S_2O_3^{2-}$ en el experimento A.

En el experimento B, el $YBa_2Cu_3O_7$ se disuelve en ácido diluido que contiene I^-. Cada mol de Cu^{3+} produce un mol de I_3^-, y cada mol de Cu^{2+} produce 0,5 moles de I_3^-.



$$Cu^{3+} + 4I^- \rightarrow CuI(s) + I_3^- \qquad (3)$$



$$Cu^{2+} + \frac{5}{2}I^- \rightarrow CuI(s) + \frac{1}{2}I_3^- \qquad (4)$$

El número de moles de tiosulfato consumidos en el experimento A es igual al total de moles de Cu en el superconductor. La diferencia del tiosulfato consumido entre los experimentos B y A da el contenido de Cu^{3+}. A partir de esta diferencia se puede calcular el valor de x en la fórmula $YBa_2Cu_3O_x$.[22]

Aunque se pueden ajustar las cargas catiónicas y aniónicas en la fórmula incluyendo el Cu^{3+}, no hay evidencia de que existan iones Cu^{3+} diferenciados en el cristal. Tampoco hay evidencia de que algunos oxígenos se encuentren en forma de peróxido, O_2^{2-}, que también ajustaría las cargas catiónicas y aniónicas. La mejor descripción del estado de oxidación en un cristal sólido es incluyendo electrones y huecos deslocalizados en los planos y cadenas de Cu—O. Sin embargo, la designación formal de Cu^{3+} y las reacciones representadas por las ecuaciones 1 a 4 describen exactamente las propiedades redox del $YBa_2Cu_3O_7$. El problema 16.30 describe valoraciones que determinan por separado los números de oxidación del Cu y Bi en superconductores como $Bi_2Sr_2(Ca_{0,8}Y_{0,2})Cu_2O_{8,295}$.

Términos importantes

Amalgama	Indicador redox	Prerreducción
Dismutación	Preoxidación	Valoración redox

Resumen

Las valoraciones redox se basan en una reacción de oxidación-reducción entre analito y valorante. A veces se necesita una oxidación previa cuantitativa (con reactivos como $S_2O_8^{2-}$, AgO, $NaBiO_3$, H_2O_2 o $HClO_4$) o una reducción previa (con reactivos como $SnCl_2$, $CrCl_2$, SO_2, H_2S, o un reductor metálico) para ajustar el estado de oxidación del analito antes del análisis. El punto final de una valoración redox, de ordinario, se detecta con un indicador redox o por potenciometría. Para que un indicador sea útil debe tener un intervalo de transición (= $E°$ (indicador) ± 0,059 16/n V) que se superponga con el salto de potencial de la curva de valoración.

Cuanto más grande es la diferencia del potencial de reducción entre el analito y el valorante, más brusco es el punto final. Hay zonas de potencial estabilizado antes y después del punto de equivalencia, centradas en las proximidades de $E°$(analito) y $E°$(valorante). Antes del punto de equivalencia se utiliza la semirreacción del analito para hallar el voltaje, porque son conocidas las concentraciones de la forma oxidada y reducida del mismo. Después del punto de equivalencia, se emplea la semirreacción del valorante. En el punto de equivalencia se usan las dos semirreacciones para hallar el voltaje.

Entre los valorantes oxidantes se encuentra el $KMnO_4$, Ce^{4+} y $K_2Cr_2O_7$. Muchos procedimientos se basan en una oxidación con triyoduro o en una valoración del I_3^- liberado.

Ejercicios

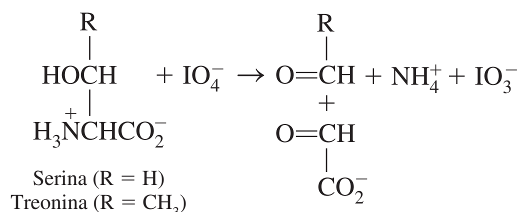
16.A. Se valoran 20,0 mL de una disolución de Sn^{2+} 0,005 00 M en HCl 1 M con Ce^{4+} 0,020 0 M para dar Sn^{4+} y Ce^{3+}. Calcular el potencial (frente a S.C.E.) después de añadir los siguientes volúmenes de Ce^{4+}: 0,100, 1,00, 5,00, 9,50, 10,00, 10,10 y 12,00 mL. Esbozar la curva de valoración.

16.B. Se valoran 50,0 mL de I^- 1,00 mM con Br_2(aq) 5,00 mM, para dar I_2(aq) y Br^-. Calcular el potencial (frente a S.C.E.) después de añadir los siguientes volúmenes de Br_2: 0,100, 2,50, 4,99, 5,01 y 6,00 mL. Esbozar la curva de valoración.

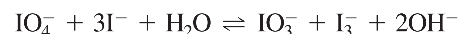
16.C. ¿Sería adecuado como indicador redox el tetrasulfonato de índigo para la valoración de $Fe(CN)_6^{4-}$ con Ti^{3+} en HCl 1 M? (*Pista*: El potencial en el punto de equivalencia debe estar entre los potenciales de los dos pares redox.)

16.D. Calcular la curva de valoración de la demostración 16.1, en la que se valoran 400,0 mL de Fe^{2+} 7,75 mM con MnO_4^{2-} 20,0 mM, a un *pH fijo* 0,00, en H_2SO_4 1 M. Calcular el potencial después de añadir los siguientes volúmenes de valorante: 1,0, 7,0, 14,0, 15,0, 16,0 y 30,0 mL, y esbozar la curva de valoración.

16.E. Se trata una muestra de 128,6 mg de una proteína (MF 58 600) con 2,000 mL de $NaIO_4$ 0,048 7 M, que reacciona con todos los restos de serina y treonina



La disolución se trata después con un exceso de yoduro para convertir en yodo todo el peryodato que no ha reaccionado:



$$IO_4^- + 3I^- + H_2O \rightleftharpoons IO_3^- + I_3^- + 2OH^-$$

La valoración del yodo consume 823 mL de tiosulfato 0,098 8 M.

a) Calcular el número de restos de serina+treonina por molécula de proteína. Redondear al entero más próximo.

b) ¿Cuántos miligramos de As_4O_6 (MF 395,68) se necesitarían para reaccionar con el I_3^- liberado en esta valoración?

16.F. Al valorar 50,0 mL de una muestra de Fe^{2+} con Ce^{4+} 0,100 M a 25 °C usando como indicadores electrodos de platino y de calomelanos se obtuvieron los datos de la tabla adjunta[4]. Preparar un gráfico de Gran, y decidir qué puntos se encuentran alineados en una recta. Hallar la abscisa en el origen de esta recta, que es el volumen de equivalencia. Calcular la molaridad del Fe^{2+} en la muestra.

Volumen de valorante, V (mL)	E (voltios)
6,50	0,635
8,50	0,651
10,50	0,669
11,50	0,680
12,50	0,696

Problemas

Forma de la curva de valoración redox

16.1. ¿Qué diferencia hay entre *reacción de valoración* y *reacciones de la célula en una valoración potenciométrica*?

16.2. Supongamos la valoración de la figura 16.2.

***a*)** Ajustar la reacción de la valoración.
***b*)** Escribir dos semirreacciones diferentes para el electrodo indicador.
***c*)** Escribir dos ecuaciones diferentes de Nernst para la reacción neta de la célula.
***d*)** Calcular E después de añadir los siguientes volúmenes de Ce^{4+}: 10,0, 25,0, 49,0, 50,0, 51,0, 60,0 y 100,0 mL. Comparar los resultados obtenidos con la figura 16.2.

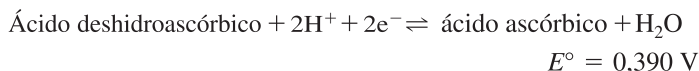
16.3. Supongamos que se valoran 100,0 mL de Ce^{4+} 0,010 0 M en $HClO_4$ 1 M con Cu^+ 0,040 0 M, para dar Ce^{3+} y Cu^{2+}, usando como electrodos Pt y Ag | AgCl (saturado) para detectar el punto final.

***a*)** Ajustar la reacción de la valoración.
***b*)** Escribir dos semirreacciones diferentes para el electrodo indicador.
***c*)** Escribir dos ecuaciones de Nernst diferentes de la reacción neta de la célula.
***d*)** Calcular E después de añadir los siguientes volúmenes de Cu^+: 1,00, 12,5, 24,5, 25,0, 25,5, 30,0 y 50,0 mL. Esbozar la curva de valoración.

16.4. Supongamos que se valoran 25,0 mL de Sn^{2+} 0,010 0 M con Tl^{3+} 0,050 0 M en HCl 1 M, usando como electrodos Pt y electrodo de calomelanos saturado para detectar el punto final.

***a*)** Ajustar la reacción de la valoración.
***b*)** Escribir dos semirreacciones diferentes para el electrodo indicador.
***c*)** Escribir dos ecuaciones de Nernst diferentes para la reacción neta de la célula.
***d*)** Calcular E después de añadir los siguientes volúmenes de Tl^{3+}: 1,00, 2,50, 4,90, 5,00, 5,10 y 10,0 mL. Esbozar la curva de valoración.

16.5. Se añade ácido ascórbico (0,010 0 M) a 10,0 mL de Fe^{3+} 0,020 0 M en una disolución tamponada a pH 0,30, y se sigue el potencial con un electrodo de Pt y un electrodo de Ag | AgCl saturado.



$$\text{Ácido deshidroascórbico} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{ácido ascórbico} + H_2O \qquad E^\circ = 0{,}390 \text{ V}$$

***a*)** Ajustar la reacción de la valoración.
***b*)** Escribir dos ecuaciones ajustadas para describir las reacciones de la célula. (Este problema pide dos reacciones completas, no dos semirreacciones.)
***c*)** Usando $E^\circ = 0{,}767$ V para el par $Fe^{3+} | Fe^{2+}$, calcular el voltaje de la célula después de añadir 5,0, 10,0 y 15,0 mL de ácido ascórbico. (*Pista:* Fijarse en los cálculos de la demostración 16.1.)

Detección del punto final

16.6. Seleccionar los indicadores de la tabla 16.2 que serían adecuados para detectar el punto final en la figura 16.3. ¿Qué cambios de color se observarían?

16.7. ¿Sería un indicador adecuado el hierro tris(2,2′-bipiridina) para la valoración de Sn^{2+} con $Mn(EDTA)^-$? (*Pista*: El potencial en el punto de equivalencia debe estar entre los potenciales de los dos pares redox.)

Preajuste del estado de oxidación del analito

16.8. Explicar los términos *preoxidación y prerreducción.* ¿Por qué es importante poder destruir los reactivos usados con este fin?

16.9. Escribir reacciones ajustadas para la destrucción de $S_2O_8^{2-}$, Ag^{2+} y H_2O_2 mediante ebullición.

16.10. ¿Qué es un reductor de Jones y para qué se usa?

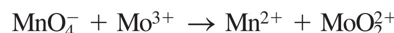
16.11. ¿Por qué no interfieren Ce^{3+} y TiO^{2+} en el análisis de Fe^{3+} cuando se usa un reductor de Walden, en lugar de uno de Jones en la prerreducción?

Reacciones redox con $KMnO_4$, Ce(IV) y $K_2Cr_2O_7$

16.12. A partir de la información de la tabla 16.3, explicar cómo se usaría el $KMnO_4$ para hallar el contenido de $(NH_4)_2S_2O_8$ en una mezcla sólida junto con $(NH_4)_2SO_4$. ¿Con qué fin se añade ácido fosfórico en esta determinación?

16.13. Escribir semirreacciones ajustadas en las que el MnO_4^- actúa como oxidante a ***a*)** pH = 0; ***b*)** pH = 10; y ***c*)** pH = 15.

16.14. Cuando se pasan 25,00 mL de una muestra a través de un reductor de Jones, el ion molibdato (MoO_4^{2-}) se convierte en Mo^{3+}. El filtrado consume 16,43 mL de $KMnO_4$ 0,010 33 M para alcanzar el punto final de color rosado



$$MnO_4^- + Mo^{3+} \rightarrow Mn^{2+} + MoO_2^{2+}$$

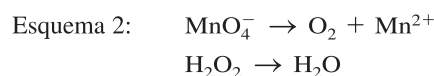
El blanco consume 0,04 mL. Hallar la molaridad del molibdato en la muestra.

16.15. Un volumen de 25,00 mL de una disolución comercial de peróxido de hidrógeno se diluyen a 250,0 mL en un matraz aforado. A continuación, 25,00 mL de esta disolución diluida se mezclan con 200 mL de agua y 20 mL de H_2SO_4 3 M, y se valoran con $KMnO_4$ 0,021 23 M. La aparición del color rosa se observa al añadir 27,66 mL de valorante. Un blanco, preparado con agua en lugar de H_2O_2 consume 0,04 mL para hacer visible el color rosa. Basándose en la reacción del H_2O_2 que se encuentra en la tabla 16.3, hallar a molaridad del H_2O_2 comercial.

16.16. El MnO_4^- puede reaccionar de dos maneras con el peróxido de hidrógeno para producir O_2 y Mn^{2+} de acuerdo con los siguientes esquemas:



Esquema 1: $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$
$H_2O_2 \rightarrow O_2$



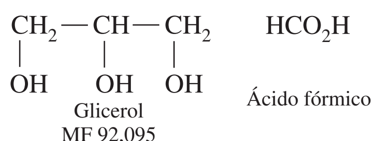
Esquema 2: $MnO_4^- \rightarrow O_2 + Mn^{2+}$
$H_2O_2 \rightarrow H_2O$

***a*)** Completar las semirreacciones de los dos esquemas añadiendo electrones, agua y H^+, y escribir una ecuación neta ajustada de cada esquema.

b) El peroxiborato de sodio tetrahidratado, $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ (MF 153,86) produce H_2O_2 cuando se disuelve en ácido: $BO_3^- + 2H_2O \rightarrow H_2O_2 + H_2BO_3^-$. Para decidir si la estequiometría de la reacción sigue el esquema 1 o el esquema 2, los estudiantes de la Academia Naval de los EE.UU.[23] pesaron 1,023 g de $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ en un matraz aforado de 100 mL, añadieron 20 mL de H_2SO_4 1 M y aforaron con agua. A continuación valoraron 10,00 mL de esta disolución con $KMnO_4$ 0,010 46 M hasta que se obtuvo el primer color rosa pálido persistente. ¿Cuántos mililitros de $KMnO_4$ se necesitaron en el esquema 1 y en el esquema 2? (Se observó la estequiometría del esquema 1.)

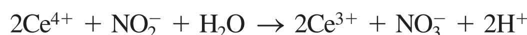
16.17. Se tratan 50,00 mL de una muestra que contiene La^{3+} con oxalato sódico para precipitar $La_2(C_2O_4)_3$, que una vez lavado y disuelto en ácido consume 18,04 mL en su valoración con $KMnO_4$ 0,006 363 M. Calcular la molaridad del La^{3+} en la muestra.

16.18. Se trata una disolución acuosa de glicerol, que pesa 100,0 mg, con 50,0 mL de Ce^{4+} 0,083 7 M en $HClO_4$ 4 M a 60 °C durante 15 minutos para oxidar el glicerol a ácido fórmico

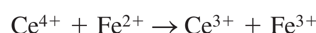


El exceso de Ce^{4+} consume 12,11 mL de Fe^{2+} 0,044 8 M para alcanzar el punto final de la ferroína. ¿Cuál es el porcentaje en peso de glicerol en la muestra problema?

16.19. El nitrito ((NO_2^-)) se puede determinar por oxidación con exceso de Ce^{4+}, seguida de valoración por retroceso del Ce^{4+} que no ha reaccionado. Una muestra de 4,030 g de una muestra sólida que contiene sólo $NaNO_2$ (MF 68,995) y $NaNO_3$ se disuelven en 500,0 mL. Una muestra de 25,00 mL de esta disolución se trata con 50,00 mL de Ce^{4+} 0,118 6 M en ácido fuerte durante 5 minutos, y el exceso de Ce^{4+} se valora por retroceso, consumiendo 31,13 mL de sulfato ferroso amónico 0,042 89 M.



$$2Ce^{4+} + NO_2^- + H_2O \rightarrow 2Ce^{3+} + NO_3^- + 2H^+$$

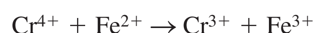


$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

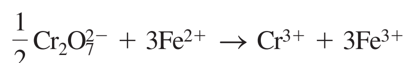
Calcular el % p de $NaNO_2$ en el sólido.

16.20. Los cristales láser de fluoroapatito cálcico (MF 100 8,6) se dopan con cromo para mejorar su rendimiento. Se sospecha que el cromo podría estar en estado de oxidación +4.

1. Para medir el poder oxidante total del cromo en el material, se disuelve un cristal en $HClO_4$ 2,9 M a 100 °C, se enfría a 20 °C, y se valora con Fe^{2+} estándar usando electrodos Pt y Ag|AgCl (saturado) para detectar el punto final. El cromo que se encuentra en estado de oxidación superior a +3 oxidaría una cantidad equivalente de Fe^{2+} en este paso. Es decir, cada Cr^{4+} consumiría un Fe^{2+}, y cada Cr^{6+} en forma de $Cr_2O_7^{2-}$ consumiría tres Fe^{2+}:

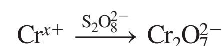


$$Cr^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + Fe^{3+}$$

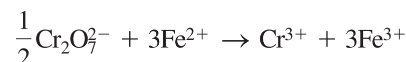


$$\frac{1}{2}Cr_2O_7^{2-} + 3Fe^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + 3Fe^{3+}$$

2. En un segundo paso, se determina el contenido total de cromo, disolviendo un cristal en $HClO_4$ 2,9 M a 100 °C y enfriando a 20 °C. Se añade después un exceso de $S_2O_8^{2-}$ y Ag^+, para oxidar todo el cromo a $Cr_2O_7^{2-}$. El $S_2O_8^{2-}$ que no ha reaccionado se destruye por ebullición, y la solución resultante se valora con Fe^{2+} estándar. En este paso, todo el cromo presente en la muestra original reacciona con tres Fe^{2+}.



$$Cr^{x+} \xrightarrow{S_2O_8^{2-}} Cr_2O_7^{2-}$$



$$\frac{1}{2}Cr_2O_7^{2-} + 3Fe^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + 3Fe^{3+}$$

En el paso 1, 0,437 5 g de cristal láser consumieron 0,498 mL de Fe^{2+} 2,786 mM (preparado disolviendo $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ en $HClO_4$ 2 M). En el paso 2, 0,156 6 g de cristal consumieron 0,703 mL de la misma disolución de Fe^{2+}. Hallar el número de oxidación medio del Cr en el cristal, y los mg totales de Cr por gramo de cristal.

Métodos en los que interviene el yodo

16.21. ¿Por qué casi siempre las disoluciones de yodo se preparan en presencia de un exceso de I^-?

16.22. Indicar tres modos de estandarizar una disolución de triyoduro.

16.23. ¿En qué técnica, yodimetría o yodometría, no se añade el almidón hasta justo antes del punto de equivalencia? ¿Por qué?

16.24. Se estandariza una disolución de triyoduro I_3^- por valoración con una disolución reciente de óxido arsenioso (As_4O_6, MF 395,683). La valoración de 25,00 mL de una disolución preparada disolviendo 0,366 3 g de As_4O_6 en un volumen de 100,0 mL consumió 31,77 mL de I_3^-.

a) Calcular la molaridad de la disolución de I_3^-.
b) ¿Tiene importancia añadir el indicador de almidón al principio o cerca del punto final en esta valoración?

16.25. Se disuelve una porción de 3,026 g de una sal de Cu(II) en un matraz aforado de 250 mL. Una alícuota de 50,0 mL de esta disolución se analiza añadiendo 1 g de KI, y valorando el I_2 liberado con 23,33 mL de $Na_2S_2O_3$ 0,046 68 M. Hallar el porcentaje en peso de cobre en la sal. ¿Se debe añadir el almidón al principio o justo antes del punto final?

16.26. El contenido en H_2S de una disolución se mide añadiendo poco a poco 25,00 mL de $H_2S(aq)$ a una disolución estándar de I_3^- 0,010 44 M acidificada, para precipitar azufre elemental. (Si la disolución de H_2S es >0,01 M, el azufre precipitado arrastra algo del I_3^- de la disolución, que no se valora después.) El I_3^- restante se valora con 14,44 mL de $Na_2S_2O_3$ 0,009 336 M. Hallar la molaridad de la disolución de H_2S. ¿Se debe añadir el almidón al principio de la valoración o justo antes del punto final?

16.27. A partir de los siguientes potenciales de reducción



$$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^- \qquad E^\circ = 0{,}535\ V$$



$$I_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^- \qquad E^\circ = 0{,}620\ V$$



$$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^- \qquad E^\circ = 0{,}535\ V$$

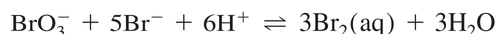
a) Calcular la constante de equilibrio de la reacción $I_2(aq) + I^- \rightleftharpoons I_3^-$.

b) Calcular la constante de equilibrio de la reacción. $I_2(s) + I^- \rightleftharpoons I_3^-$.

c) Calcular la solubilidad (g/L) de $I_2(s)$ en agua.

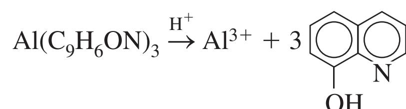
16.28. El análisis por el método Kjeldahl del apartado 7.2 se usa para medir el contenido de nitrógeno de compuestos orgánicos, mediante digestión en ácido sulfúrico a ebullición para formar amoniaco, que luego se destila recogiéndolo en ácido estándar. El ácido en exceso se valora después por retroceso con una base. El mismo Kjeldahl tuvo dificultades para discernir con una lámpara en el año 1880 el punto final del indicador rojo de metilo en la valoración por retroceso. Podía haber dejado de trabajar de noche, pero en su lugar escogió acabar el análisis de un modo distinto. Después de destilar el amoniaco en ácido sulfúrico estándar, añadió una mezcla de KIO_3 y KOI al ácido. A continuación valoró el I_2 liberado con tiosulfato, usando almidón para detectar fácilmente el punto final, incluso a la luz de una lámpara.[24] Explicar cómo se calcula el contenido en nitrógeno de la muestra problema si la valoración se hace con tiosulfato. Deducir una relación entre los moles liberados de NH_3 en la digestión y los moles de tiosulfato consumidos en la valoración del I_2.

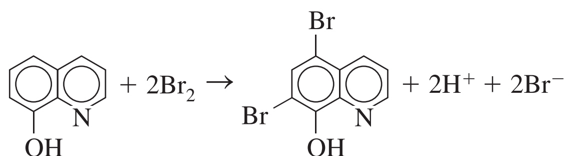
16.29. El bromato potásico, $KBrO_3$ es un patrón primario que se usa para generar Br_2 en disolución ácida:



$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3Br_2(aq) + 3H_2O$$

El Br_2 se puede usar para analizar muchos compuestos orgánicos insaturados. El Al^{3+} se analiza como sigue: se trata la muestra problema con 8-hidroxiquinoleína (oxina) a pH 5, para precipitar oxinato de aluminio, $Al(C_9H_6ON)_3$. El precipitado se lava, se disuelve en HCl caliente con un exceso de KBr, y se trata con 25,00 mL de $KBrO_3$ 0,020 00 M





El exceso de Br_2 se reduce con KI, que se convierte en I_3^-. El I_3^- consume 8,83 mL de $Na_2S_2O_3$ 0,051 13 M para alcanzar el punto final. ¿Cuántos miligramos de Al había en la muestra problema?

16.30. *Análisis yodométrico de un superconductor a alta temperatura.* El procedimiento del recuadro 16.2 se llevó a cabo para hallar el estado de oxidación efectivo del cobre, y en consecuencia el número de átomos de oxígeno en la fórmula, donde z va desde 0 a 0,5.

a) En el experimento A del recuadro 16.2, 1,00 g de superconductor consumió 4,55 mmol de $S_2O_3^{2-}$. En el experimento B, 1,00 g de superconductor consumió 5,68 mmol de $S_2O_3^{2-}$. Calcular el valor de z en la fórmula $YBa_2Cu_3O_{7-z}$ MF $666{,}246 - 15{,}994z$).

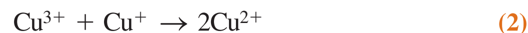
b) *Propagación de la incertidumbre.* En varias réplicas del experimento A, el consumo de tiosulfato fue 4,55 (±0,10) mmol de tiosulfato por gramo de $YBa_2Cu_3O_{7-z}$. En el experimento B el consumo de tiosulfato fue 5,68 (±0,05) mmol de tiosulfato por gramo. Calcular la incertidumbre de x en la fórmula $YBa_2Cu_3O_x$.

16.31. He aquí la descripción de un procedimiento analítico de superconductores que contienen cantidades desconocidas de Cu(I), Cu(II), Cu(III) y (O_2^{2-})[25]. «El posible cobre trivalente o el oxígeno tipo peróxido se reducen por Cu(I) cuando se disuelve la muestra (unos 50 mg) en disolución desoxigenada de HCl (1 M) que contiene un exceso conocido de iones cobre monovalente (unos 25 mg de CuCl). Por otra parte, si la misma muestra contiene cobre monovalente, la cantidad de Cu(I) en la disolución aumentaría al disolver la muestra. El exceso de Cu(I) se determinó luego por retrovaloración culombimétrica en una atmósfera de argón». La culombimetría es un método electroquímico en el cual los electrones liberados en la reacción $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + e^-$ se miden por la carga que circula a través del electrodo. Explicar con palabras y ecuaciones propias cómo funciona este análisis.

16.32. *¡Cuidado! Los médicos han declarado que este problema es peligroso para la salud.* Los números de oxidación del Cu y del Bi en superconductores de alta temperatura del tipo $Bi_2Sr_2(Ca_{0,8}Y_{0,2})Cu_2O_x$ (que podría contener Cu^{2+}, Cu^{3+}, Bi^{3+} y Bi^{5+}) se pueden medir mediante el siguiente procedimiento.[12] En el experimento A se disuelve el superconductor en HCl 1 M con un exceso de CuCl 2 mM. El Bi^{5+} (en forma de BiO_3^-) y Cu^{3+} consumen Cu^+ para formar Cu^{2+}:



$$BiO_3^- + 2Cu^+ + 4H^+ \rightarrow BiO^+ + 2Cu^{2+} + 2H_2O \quad (1)$$

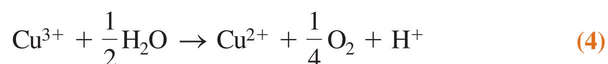


$$Cu^{3+} + Cu^+ \rightarrow 2Cu^{2+} \quad (2)$$

El exceso de Cu^+ que no ha reaccionado se valora luego por un método llamado *culombimetría*, que se describe en el capítulo 17. En la experiencia B, el superconductor se disuelve en HCl 1 M con un exceso de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 1 mM. El Bi^{5+} reacciona con Fe^{2+}, pero no con Cu^{3+}.[27]



$$BiO_3^- + 2Fe^{2+} + 4H^+ \rightarrow BiO^+ + 2Fe^{3+} + 2H_2O \quad (3)$$



$$Cu^{3+} + \frac{1}{2}H_2O \rightarrow Cu^{2+} + \frac{1}{4}O_2 + H^+ \quad (4)$$

El exceso de Fe^{2+} que no ha reaccionado se valora después por culombimetría. El número de oxidación total del Cu + Bi se mide en el experimento A, y el número de oxidación del Bi se determina en el experimento B. La diferencia da el número de oxidación del Cu.

a) En el experimento A, una muestra de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ (MF $760{,}37 + 15{,}994\,x$) (que no contiene Y), que pesa 102,3 mg, se disuelve en 100,0 mL de disolución clorhídrica 1 M de CuCl 2,000 mM. Después de la reacción con el superconductor se detectaron en la disolución, por culombimetría, 0,108 5 mmol de Cu^+, que quedaban sin reaccionar. En el experimento B se disolvieron 94,6 mg de superconductor en 100,0 mL de disolución clorhídrica

1 M de $FeCl_2 \cdot 4\ H_2O$ 1,000 mM. Después de la reacción con el superconductor, se detectaron por culombimetría 0,057 7 mmol de Fe^{2+} en exceso. Hallar los números de oxidación medios de Bi y Cu en el superconductor, y el coeficiente, x, de estequiometría del oxígeno.

b) Hallar las incertidumbres de los números de oxidación y de x, sabiendo que las cantidades analizadas en el experimento A son 102,3 (±0,2) mg y 0,108 5 (±0,000 7) mmol, y las cantidades en el experimento B son 94,6 (±0,2) mg y 0,057 7 (±0,000 7) mmol. Suponer despreciables la incertidumbre de otras cantidades.

Prácticas de laboratorio

W. B. GUENTHER, «Supertritations: High Precision Methods», *J. Chem. Ed.*, **1988**, *65*, 1097. (Una valoración por pesada extremadamente precisa que requiere una técnica de laboratorio muy cuidadosa.)

G. A. EAST y E. C. NASCIMENTO, «Microscale Determination of Vitamin C by Weight Titrimetry», *J. Chem. Ed.*, **2002**, *79*, 100.

O. W. LAU, S. F. LUK, N. L. N. CHENG y H. Y. WOO, «Determination of Free Lime in Clinker and Cement by Iodometry», *J. Chem. Ed.*, **2001**, *78*, 1671.

S. MUROV y B. STEDJEE, «Analysis of Zinc Tablets, An Extension to a Stoichiometry Experiment», *J. Chem. Ed.*, **2001**, *78*, 1389.

J. R. POWELL, S. A. TUCKER, W. E. ACREE, Jr. J. A. SEES y L. H. HALL, «A Student-Designed Potentiometric Titration: Quantitative Determination of Iron(II) by Caro's Acid Titration», *J. Chem. Ed.*, **1996**, *73*, 984.

V. KUMAR, P. COURIE y S. HALEY, «Quantitative Microscale Determination of Vitamin C», *J. Chem. Ed.*, **1992**, *69*, A213.

R. L. HELSER, «Improving a Microscale Vitamin C Laboratory», *J. Chem. Ed.*, **1995**, *72*, A10.

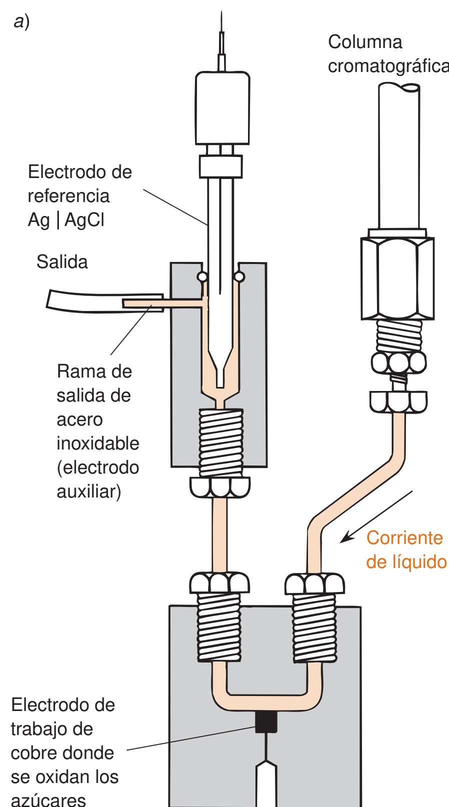
M. BADER, «Environmentally Acceptable Determination of Iron», *J. Chem. Ed.*, **1995**, *72*, 860.

S. KAUFMAN y H. DEVOE, «Iron Analysis by Redox Titration», *J. Chem. Ed.*, **1988**, *65*, 183.

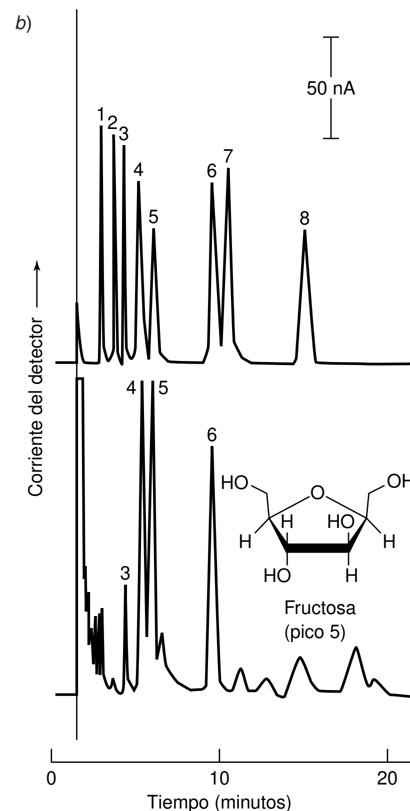
Técnicas electroanalíticas

17

Análisis de azúcares



***a)* Detector electroquímico que mide los azúcares que salen de la columna cromatográfica. Los azúcares se oxidan en el electrodo de cobre, cuyo potencial se regula respecto al electrodo de referencia Ag | AgCl. En la rama de salida, de acero, tiene lugar la reducción $\left(H_2O + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + OH^-\right)$ y se mide la corriente que pasa entre el Cu y el acero.** [Adaptado de Bioanalytical Systems, West Lafayette, IN.]



***b)* Separación de azúcares con una columna CarboPac PA1 de intercambio aniónico y fase móvil NaOH 0,1 M. El cromatograma de la parte superior corresponde a una mezcla patrón de (1) fucosa, (2) metilglucosa (3) arabinosa (4) glucosa (5) fructosa, (6) lactosa, (7) sacarosa y (8) celobiosa. El cromatograma de la parte inferior se obtuvo con cerveza Bud seca, diluida en un factor de 100 con agua y filtrada a través de una membrana de 0,45 μm para eliminar partículas.** [P. Luo, M. Z. Luo y R. P. Baldwin, «Determination of Sugars in Food Products», *J. Chem. Ed.*, **1993**, *70*, 679.]

Los azúcares que hay en una bebida refrescante se pueden medir separándolos por cromatografía de intercambio aniónico (descrita en el capítulo 26) en una disolución fuertemente básica y detectándolos con un electrodo a medida que salen de la columna.[1] Los grupos —OH de los azúcares como la fructosa, cuya estructura se muestra en el cromatograma, se disocian parcialmente en aniones —O⁻ en NaOH 0,1 M. Los aniones se separan entre sí cuando pasan por una columna rellena de partículas que tienen cargas positivas fijas. Un electrodo de cobre a la salida de la columna está estabilizado a un potencial de +0,55 V respecto a Ag | AgCl. El cromatograma es una representación de la corriente del detector en función del tiempo. Cada azúcar da un pico cuya área es proporcional a los moles que salen de la columna.

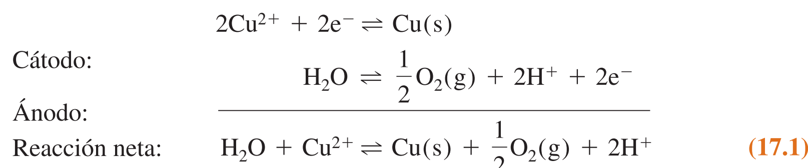
	Concentración de azúcar (g/L)			
Marca	**Glucosa**	**Fructosa**	**Lactosa**	**Maltosa**
Budweiser	0,54	0,26	0,84	2,05
Bud seca	0,14	0,29	0,46	—
Coca Cola	45,1	68,4	—	1,04
Pepsi	44,0	42,9	—	1,06
Pepsi Light	0,03	0,01	—	—

En los capítulos anteriores se trató de la *potenciometría*, basada en la medida del voltaje en ausencia de una corriente eléctrica significativa. A continuación se consideran los métodos electroanalíticos en los que una corriente es esencial en la medida.[2] Todas las técnicas de este capítulo son ejemplos de **electrolisis**, el proceso por el que se fuerza a que tenga lugar una reacción química en un electrodo imponiendo un voltaje (demostración 17.1).

La producción electrolítica de aluminio, siguiendo el proceso de Hall-Heroult, consume aproximadamente el 5% de toda la producción eléctrica de los EE.UU. El Al^{3+} de una disolución de Al_2O_3 y criolita (Na_3AlF_6) fundidos se reduce a aluminio metálico en el cátodo de una cuba, que típicamente trabaja con una corriente de 250 kA. Este proceso fue inventado por Charles Hall en 1886 cuando tenía 22 años, justo después de graduarse en el Oberlin College.

17.1 Fundamentos de la electrólisis

Supongamos que sumergimos dos electrodos, uno de cobre y otro de platino, en una disolución de Cu^{2+} y hacemos pasar una corriente eléctrica a través del circuito de modo que se deposite cobre metálico en el cátodo y se libere oxígeno en el ánodo.



Cátodo: $$2Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$$

Ánodo: $$H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+ + 2e^-$$

Reacción neta: $$H_2O + Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu(s) + \frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+ \qquad \textbf{(17.1)}$$



Charles Martin Hall. [Fotografia por gentileza de Alcoa.]

La figura 17.1 muestra cómo se puede llevar a cabo el experimento. El potenciómetro mide el voltaje aplicado por la fuente de potencia entre los dos electrodos. El amperímetro mide la corriente que pasa por el circuito.

El electrodo en el cual tiene lugar la reacción de interés se llama **electrodo de trabajo**. En la figura 17.1 el interés radica en la reducción del Cu^{2+}, de tal manera que el Cu es el electrodo de trabajo. El otro electrodo se llama *contraelectrodo*. Habitualmente se adopta la convención de que *la corriente es positiva si la reducción tiene lugar en el electrodo de trabajo*.

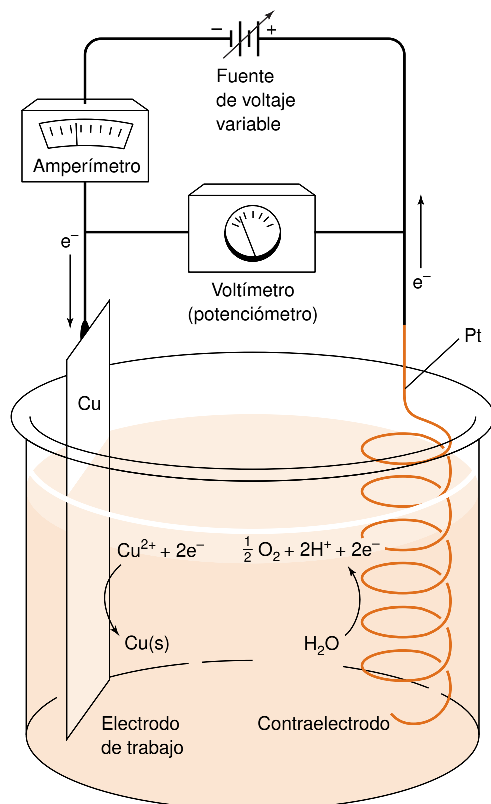


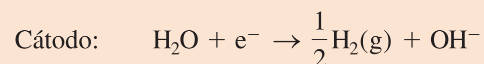
Figura 17.1 Experimento de electrolisis. La fuente de alimentación es una fuente de voltaje variable. El potenciómetro mide el voltaje y el amperímetro mide la corriente.

Demostración 17.1 Escritura electroquímica[4]

Aproximadamente el 7% de la producción de energía eléctrica de los Estados Unidos se consume en procesos químicos de electrolisis. El aparato de electrolisis de la figura consta de una lámina de aluminio pegada o cementada sobre una superficie de vidrio o madera. No importa el tamaño, pero para una demostración en clase es conveniente que sea un cuadrado de unos 15 cm de lado. Sobre la superficie metálica se pega (sólo por un extremo) un «sándwich», formado por papel de filtro, papel normal, y otro papel de filtro. Se prepara un estilete con un alambre de cobre (de calibre 18 o incluso más grueso) que atraviesa un tubo de vidrio, y que acaba en una horquilla.

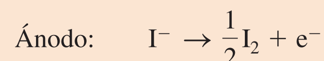
Se prepara una disolución reciente con 1,6 g de KI, 20 mL de agua, 5 mL de disolución de almidón al 1%, y 5 mL de disolución de indicador fenolftaleína. (Si la disolución oscurece al cabo de unos días, se puede decolorar de nuevo añadiendo unas gotas de $Na_2S_2O_3$ diluido.) Se empapan en esta disolución las tres capas de papel. Se conecta el estilete y el aluminio a una fuente de 12 V DC (corriente continua), y se escribe sobre el papel desplazando el estilete.

Si el estilete es el cátodo, el agua se reduce a H_2 y OH^-, y aparece un color rosa por reacción del OH^- con la fenolftaleína.



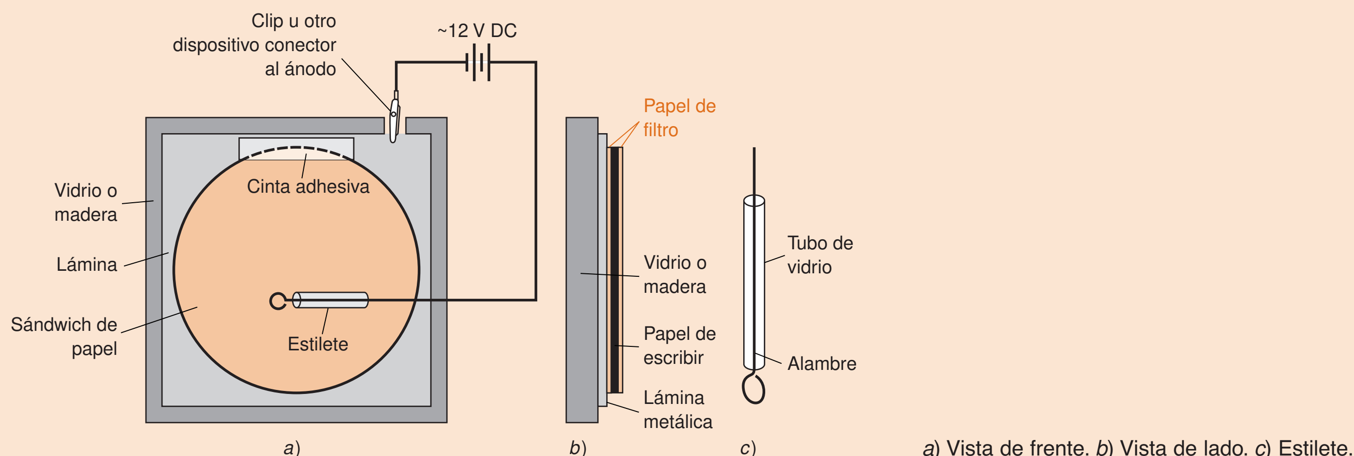
$$\text{Cátodo:} \qquad H_2O + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g) + OH^-$$

Si se invierte la polaridad y el estilete es el ánodo, el I^- se oxida a I_2, y aparece color oscuro (azul muy oscuro) por reacción del I_2 con el almidón.



$$\text{Ánodo:} \qquad I^- \rightarrow \frac{1}{2}I_2 + e^-$$

Al retirar la hoja de papel de filtro de arriba y de papel normal, se descubrirá que el escrito aparece, con el color contrario, en la hoja de papel de filtro de abajo. La secuencia de observaciones se muestra en la lámina en color 12.



a) Vista de frente. *b*) Vista de lado. *c*) Estilete.

La corriente mide la velocidad de reacción

Un **amperio** es una corriente eléctrica de 1 coulombio/segundo.
Un **coulombio** contiene 6,241 5 × 10^{18} electrones
Constante de Faraday: F = 9,648 5 × 10^4 C/mol
moles de electrones: $= \frac{I \cdot t}{F}$

Si una corriente I circula durante un tiempo t, la carga q que pasa por cualquier punto del circuito vale

Relación de carga a corriente y tiempo:

$$\underset{\text{culombios}}{q} = \underset{\text{amperios}}{I} \cdot \underset{\text{segundos}}{t} \qquad \textbf{(17.2)}$$

El número de moles de electrones es

$$\text{Moles de } e^- = \frac{\text{culombios}}{\text{culombios/mol}} = \frac{I \cdot t}{F}$$

Si una reacción requiere n electrones por molécula, la cantidad que reacciona en el tiempo t es

Relación de moles a corriente y tiempo:

$$\text{Moles que han reaccionado} = \frac{I \cdot t}{nF} \qquad \textbf{(17.3)}$$

Ejemplo Relación entre corriente, tiempo y extensión de reacción

Si pasa una corriente de 0,17 A durante 16 minutos a través de la célula de la figura 17.1, ¿cuántos gramos de Cu(s) se depositarán?

SOLUCIÓN Primero se calculan los moles de e^- que pasan por la célula

$$\text{Moles de } e^- = \frac{I \cdot t}{F} = \frac{\left(0{,}17\frac{\cancel{C}}{\cancel{s}}\right)(16\ \cancel{\text{min}})\left(60\frac{\cancel{s}}{\cancel{\text{min}}}\right)}{96\,485\left(\frac{\cancel{C}}{\text{mol}}\right)} = 1{,}6_9 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

La semirreacción catódica requiere dos e^- por cada Cu depositado. Por tanto,

$$\text{Moles de Cu(s)} = \frac{1}{2}(\text{moles de } e^-) = 8{,}4_5 \times 10^{-4}\ \text{mol}$$

La cantidad de Cu(s) depositada es $(8{,}4_5 \times 10^{-4}\ \text{mol})(63{,}546\ \text{g/mol}) = 0{,}054$ g.

Variación del voltaje cuando pasa corriente

Si la corriente es despreciable, el voltaje necesario para producir una electrolisis es

$$E = E(\text{cátodo}) - E(\text{ánodo}) \quad \textbf{(17.4)}$$

Para usar $E = E(\text{cátodo}) - E(\text{ánodo})$ se deben escribir las dos reacciones como reducciones.

En el capítulo 14, cuando se *midió* el voltaje de una célula, se escribió $E = E_+ - E_-$, donde E_+ es el potencial del electrodo unido al terminal positivo del potenciómetro y E_- el potencial del electrodo unido al terminal negativo. Ahora bien, en la ecuación 17.4 se describe una célula de electrolisis en la que se usa una fuente de potencia para *aplicar* un potencial negativo a un electrodo (el cátodo, donde tiene lugar la reducción) y un potencial positivo al otro electrodo (el ánodo, donde tiene lugar la oxidación). Para subrayar que se está describiendo una electrolisis se escribe el voltaje de la célula como *E = E(cátodo) − E(ánodo)*. El *E*(cátodo) es el potencial del electrodo conectado al terminal negativo de la fuente de potencia y *E*(ánodo) es el potencial del electrodo conectado al terminal positivo.

Si la reacción 17.1 contiene Cu^{2+} 0,2 M y H^+ 1,0 M y se libera O_2 a una presión de 1,0 bar, resulta

$$E = \underbrace{\left\{0{,}339 - \frac{0{,}059\,16}{2}\log\left(\frac{1}{[Cu^{2+}]}\right)\right\}}_{E(\text{cátodo})} - \underbrace{\left\{1{,}229 - \frac{0{,}059\,16}{2}\log\left(\frac{1}{P_{O_2}^{1/2}[H^+]^2}\right)\right\}}_{E(\text{ánodo})}$$

$$= \left\{0{,}339 - \frac{0{,}059\,16}{2}\log\left(\frac{1}{[0{,}20]}\right)\right\} - \left\{1{,}229 - \frac{0{,}059\,16}{2}\log\left(\frac{1}{(1{,}0)^{1/2}[1{,}0]^2}\right)\right\}$$

$$= 0{,}318 - 1{,}229 = -0{,}911\ \text{V}$$

La reacción tiene un potencial *negativo*, lo que significa que la reacción no es espontánea. Si se aplica un voltaje un poco más negativo de −0,911 V entre los electrodos, siendo el Cu negativo, se tendrá exactamente suficiente energía libre para forzar que tenga lugar la reacción 17.1. Si la corriente no es despreciable, *los potenciales, sobrepotencial, potencial óhmico y polarización de concentración* pueden cambiar el voltaje requerido para producir la reacción.

$$\Delta G = -nFE = -nF(-0{,}911\ \text{V})$$
$$= -(2)\left(96\,485\frac{\text{C}}{\text{mol}}\right)(-0{,}911\ \text{V})$$
$$= +1{,}76 \times 10^5\ \text{C·V/mol}$$
$$= +1{,}76 \times 10^5\ \text{J/mol} = 176\ \text{kJ/mol}$$

Observe que C × V = J.

El **sobrepotencial** es el voltaje requerido para superar la *energía de activación* de una reacción en un electrodo (figura 17.2).[5] Cuanto más rápida se desea que transcurra una reacción, mayor sobrepotencial se debe aplicar. La corriente eléctrica es una medida de la velocidad de la transferencia electrónica. Aplicando un sobrepotencial mayor se mantiene una mayor *densidad de corriente* (corriente por unidad de área de la superficie del electrodo, A/m^2). La tabla 17.1 muestra que el sobrepotencial para que desprenda H_2 de una superficie de Cu debe aumentar de 0,479 a 1,254 V para aumentar la densidad de corriente de 10 A/m^2 a 1000 A/m^2. La energía de activación depende de la naturaleza de la superficie. El H_2 se desprende de una superficie de Pt con un pequeño sobrepotencial, mientras que desde una superficie de Hg se requiere ~1 V para que se produzca la reacción.

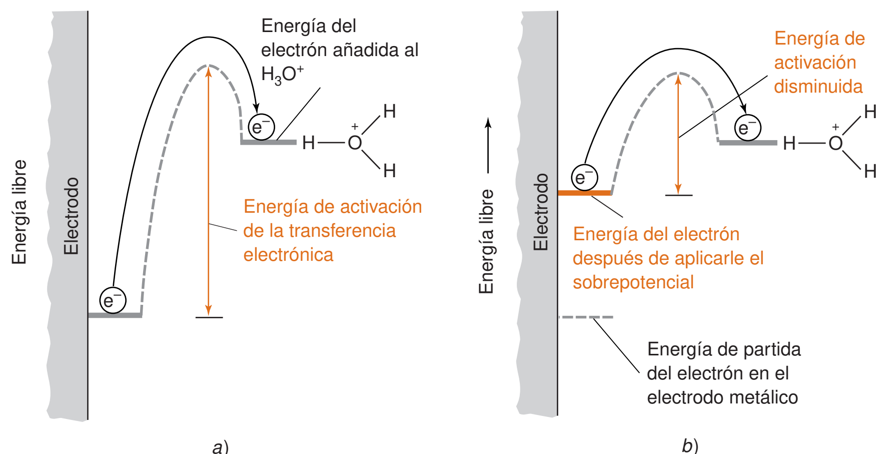


Figura 17.2 *a*) Perfil esquemático de energía en la transferencia electrónica de un metal a H_3O^+ sin aplicar potencial; *b*) aplicando un potencial al electrodo. El sobrepontencial aumenta la energía de los electrones en el electrodo.

Potencial óhmico es el voltaje necesario para superar la resistencia eléctrica (R) de la disolución en la célula electroquímica cuando pasa una corriente (I).

Potencial óhmico: $$E_{\text{óhmico}} = IR \qquad \textbf{(17.5)}$$

La resistencia se mide en ohmios, cuyo símbolo es la letra griega omega en mayúscula, Ω.

Si la célula tiene una resistencia de 2 Ω y pasa una corriente de 20 mA, el voltaje requerido para superar la resistencia es $E = (2\ \Omega)\ (20\ \text{mA}) = 0{,}040$ V.

La **polarización de concentración** aparece cuando la concentración de reactivos y productos no es la misma en la superficie del electrodo que en el seno de la disolución. Para la reacción 17.1, la ecuación de Nernst debe ser escrita como sigue

$$E(\text{cátodo}) = 0{,}339 - \frac{0{,}059\ 16}{2} \log\left(\frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]_s}\right)$$

Los electrodos responden a la concentración de reactivos y productos que se encuentran en la región inmediatamente contigua al electrodo, no a las concentraciones del seno de la disolución.

Si se redujera $[Cu^{2+}]_s$ de 0,2 M a 2 μM, E(cátodo) cambiaría de 0,318 a 0,170 V.

donde $[Cu^{2+}]_s$ es al concentración de la disolución *en la superficie del electrodo*. Si la reducción de Cu^{2+} tiene lugar rápidamente, $[Cu^{2+}]_s$ podría ser muy pequeño porque los iones Cu^{2+} no pueden difundirse al electrodo tan rápidamente como se consumen. $[Cu^{2+}]_s$ disminuye y E(cátodo) se hace más negativo.

El sobrepotencial, potencial óhmico y la polarización por concentración hacen más difícil la electrolisis. Determinan que el potencial de la célula sea más negativo exigiendo mayor voltaje de la fuente de potencia de la figura 17.1 para que la reacción tenga lugar.

$$E = \underbrace{E(\text{cátodo}) - E(\text{ánodo})}_{\substack{\text{Estos términos incluyen los efectos}\\ \text{de polarización por concentración}}} - IR - \text{sobrepotenciales} \qquad \textbf{(17.6)}$$

Puede haber polarización por concentración y sobrepotencial tanto en el cátodo como en el ánodo.

Tabla 17.1 Sobrepotencial para el desprendimiento de gas a varias densidades de corrientes a 25 ºC

	10 A/m²		100 A/m²		1 000 A/m²		10 000 A/m²	
Electrodo	H_2	O_2	H_2	O_2	H_2	O_2	H_2	O_2
Pt platinado	0,015 4	0,398	0,030 0	0,521	0,040 5	0,638	0,048 3	0,766
Pt liso	0,024	0,721	0,068	0,85	0,288	1,28	0,676	1,49
Cu	0,479	0,422	0,584	0,580	0,801	0,660	1,254	0,793
Ag	0,475 1	0,580	0,761 8	0,729	0,874 9	0,984	1,089 0	1,131
Au	0,241	0,673	0,390	0,963	0,588	1,244	0,798	1,63
Grafito	0,599 5		0,778 8		0,977 4		1,220 0	
Pb	0,52		1,090		1,179		1,262	
Zn	0,716		0,746		1,064		1,229	
Hg	0,9		1,0		1,1		1,1	

FUENTE: *International Critical Tables,* **1929**, *6*, 339. Esta referencia también da los sobrepotenciales de Cl_2, Br_2 y I_2.

Ejemplo: Efectos del potencial óhmico, del sobrepotencial y de la polarización por concentración

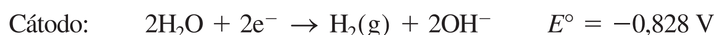
Supongamos que deseamos transformar por electrolisis I^- a I_3^- en una disolución de KI 0,010 M que contiene I_3^- $3{,}0 \times 10^{-5}$ M a un pH 10,00 y a una P_{H_2} fija de 1,00 bar.



$$3I^- + 2H_2O \rightarrow I_3^- + H_2(g) + 2OH^-$$

a) Hallar el potencial de la célula si no pasa corriente. *b*) Después suponer que la electrolisis aumenta la concentración $[I_3^-]_s$ a $3{,}0 \times 10^{-4}$ M, pero permanecen invariables las demás concentraciones. Supongamos que la resistencia de la célula es 2,0 Ω, la corriente es de 63 mA, el sobrepotencial catódico 0,382 V y el sobrepotencial anódico 0,025 V. ¿Qué voltaje se necesitan para que tenga lugar la reacción?

SOLUCIÓN *a*) El voltaje de la célula se halla a partir de las dos semirreacciones escritas como reducción:



$$\text{Cátodo:} \quad 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^- \qquad E° = -0{,}828 \text{ V}$$



$$\text{Ánodo:} \quad I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^- \qquad E° = 0{,}535 \text{ V}$$

$$E(\text{cátodo}) = -0{,}828 - \frac{0{,}059\ 16}{2}\log(P_{H_2}[OH^-]^2)$$

$$= -0{,}828 - \frac{0{,}059\ 16}{2}\log[(1{,}00)(1{,}0 \times 10^{-4})^2] = -0{,}591 \text{ V}$$

$$E(\text{ánodo}) = 0{,}535 - \frac{0{,}059\ 16}{2}\log\left(\frac{[I^-]^3}{[I_3^-]}\right)$$

$$= 0{,}535 - \frac{0{,}059\ 16}{2}\log\left(\frac{[0{,}10]^3}{[3{,}0 \times 10^{-5}]}\right) = 0{,}490 \text{ V}$$

$$E = E(\text{cátodo}) - E(\text{ánodo}) = -1{,}081 \text{ V}$$

Tendríamos que aplicar −1,081 V para obligar a que tenga lugar la reacción.
b) *E*(cátodo) permanece invariable pero *E*(ánodo) cambia porque $[I_3^-]_s$ es diferente de $[I_3^-]$ seno de la disolución.

$$E(\text{ánodo}) = 0{,}535 - \frac{0{,}059\ 16}{2}\log\left(\frac{[0{,}10]^3}{[3{,}0 \times 10^{-4}]}\right) = 0{,}520 \text{ V}$$

$$E = E(\text{cátodo}) - E(\text{ánodo}) - IR - \text{sobrepotenciales}$$

$$= -0{,}591 \text{ V} - 0{,}520 \text{ V} - (2{,}0\ \Omega)(0{,}063 \text{ A}) - 0{,}382 \text{ V} - 0{,}025 \text{ V}$$

$$= -1{,}644 \text{ V}$$

En lugar de −0,81 V, es preciso aplicar −1,644 V para que se produzca la reacción

Electrolisis a potencial controlado en una célula con tres electrodos

En general se necesita regular el potencial del electrodo de trabajo para controlar qué **especie electroactiva** reacciona y cuál no. (Una especie electroactiva es una que se puede oxidar o reducir en un electrodo). Los electrodos metálicos normalmente son **polarizables**, lo que significa que sus potenciales cambian fácilmente cuando pasa una pequeña corriente. Se dice que un electrodo de referencia, como uno de calomelanos o de Ag|AgCl es **no polarizable** porque su potencial no varía mucho, a menos que pase una corriente importante. Idealmente, se desea medir el potencial de un electrodo de trabajo polarizable respecto a un electrodo de referencia no polarizable. ¿Cómo se puede conseguir que pase una corriente significativa por el electrodo de trabajo y despreciable por el electrodo de referencia?

La respuesta es introducir un tercer electrodo (figura 17.3). El **electrodo de trabajo** es el electrodo en el que tiene lugar la reacción de interés. El electrodo de calomelanos u otro **electrodo de referencia** se usa para medir el potencial del electrodo de trabajo. El **electrodo auxiliar** (también llamado *contraelectrodo*) es el electrodo que junto con el de trabajo constituye el puente por donde pasa la corriente. La corriente pasa entre el elec-

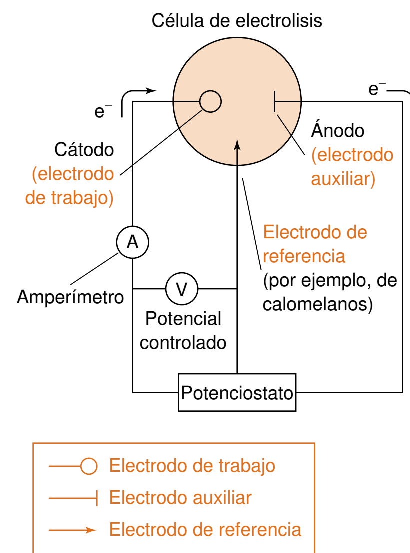


Figura 17.3 Circuito usado para electrolisis a potencial controlado con una célula de tres electrodos.

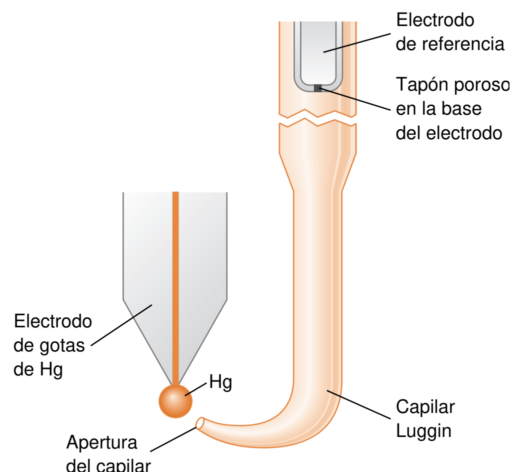


Figura 17.4 Uso de un capilar Luggin para colocar un electrodo de referencia lo más cerca posible de un electrodo de trabajo (mostrado como un electrodo de gotas de Hg en esta ilustración). El capilar, con una abertura de ~0,2 mm se llena con el mismo electrolito que existe en la disolución del analito. El electrodo de referencia está en contacto con la disolución del capilar. Dentro del capilar circula una corriente despreciable, de modo que hay una pérdida óhmica despreciable entre la punta del capilar y el electrodo de referencia.

Electrodo de trabajo: donde tiene lugar la reacción analítica.
Electrodo auxiliar: el contraelectrodo por donde fluye la corriente.
Electrodo de referencia: usado para medir el potencial del electrodo de trabajo.

El detector cromatográfico que se muestra al principio de este capítulo tiene un electrodo de trabajo de Cu, un electrodo auxiliar de acero inoxidable y un electrodo de referencia de Ag | AgCl.

trodo de trabajo y el electrodo auxiliar. En cambio, apenas pasa corriente por el electrodo de referencia, de modo que su potencial no está afectado por el potencial óhmico, la polarización de concentración o el sobrepotencial, sino que se mantiene a un potencial constante de referencia. En la **electrolisis a potencial controlado**, la diferencia de voltaje entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia en una célula de tres electrodos se regula mediante un aparato electrónico llamado un **potenciostato**.

La polarización por concentración y el sobrepotencial pueden darse tanto en el electrodo de trabajo como en el auxiliar. Además, existe una caída de potencial óhmico entre los electrodos de trabajo y el auxiliar. Para obtener una medida lo más fiel posible del potencial del electrodo de trabajo, el electrodo de referencia se debe colocar tan cerca del electrodo de trabajo como sea posible (figura 17.4).

17.2 Análisis electrogravimétrico

En el **análisis electrogravimétrico,** el analito se deposita cuantitativamente sobre un electrodo por electrolisis. El electrodo se pesa antes y después de formarse el depósito. El aumento de masa nos dice cuánto analito se ha depositado. Se puede medir el Cu^{2+} de una disolución reduciéndolo a Cu(s) sobre un cátodo de malla de Pt cuidadosamente limpio de una gran área superficial (figura 17.5). Se libera O_2 en el contraelectrodo.

Ensayos para asegurar que la reacción ha sido completa:

- Desaparición del color.
- No se sigue formando depósito, comprobado sobre una parte del electrodo que antes no estaba sumergida en la disolución.
- Ensayo cualitativo negativo sobre la presencia del analito en la disolución.

¿Cuándo se sabe que ha acabado la electrolisis? Un modo es observando la desaparición del color de una disolución, de la que se ha eliminado la especie que la coloreaba, como el Co^{2+} o Cr^{3+}. Otro modo es exponer a la disolución la mayor parte, pero no toda, de la superficie del electrodo durante la electrolisis. Para comprobar si la reacción ha sido completa, elevar el vaso o añadir agua de modo que se exponga a la disolución un área nueva de la superficie del cátodo. Después de un nuevo periodo de electrolisis (por ejemplo, 15 min), se observa si se ha producido depósito sobre esta nueva superficie expuesta. Si es así, repetir el procedimiento. Si no se forma, es señal de que la electrolisis ha llegado a su término. Un tercer método consiste en sacar una pequeña muestra de la disolución, y hacer un análisis cualitativo para ver si aún queda analito.

En el apartado anterior se calculó que se necesitaba aplicar −0,911 V entre los electrodos para que se deposite Cu(s) en el cátodo. El comportamiento real de la electrolisis según la figura 17.6 muestra que no ocurre nada especial a −0,911 V. La reacción empieza en serio cerca de −2 V. A un voltaje bajo se observa una pequeña *corriente residual* debida a una reducción que tiene lugar en el cátodo y a una cantidad igual de oxidación en el ánodo. La reducción puede deberse a trazas de O_2 disuelto, impurezas como Fe^{3+} u óxido superficial en el electrodo.

La tabla 17.1 muestra que se requiere un sobrepotencial de aproximadamente un voltio para que se forme O_2 en el ánodo de Pt. El sobrepotencial es la razón principal por la que no ocurre nada antes de aplicar −2 V, como se observa en la figura 17.6. Más allá de −2 V, la velocidad de reacción (la corriente) aumenta constantemente. Alrededor de −4,6 V la corriente aumenta más rápidamente, porque empieza a reducirse el H_3O^+ a hidrógeno. Las burbujas de gas que se forman en el electrodo interfieren con el depósito de sólidos.

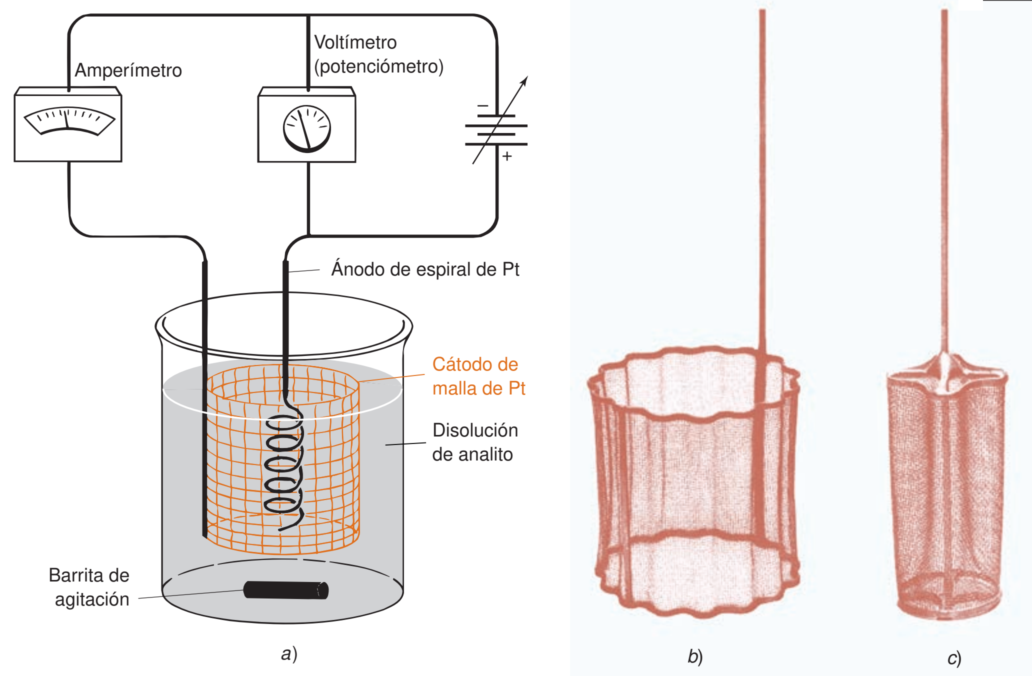


Figura 17.5 *a*) Análisis electrogravimétrico. El analito se deposita en un electrodo grande de malla de Pt. Si el analito se tiene que oxidar, más que reducir, la polaridad de la fuente de alimentación se invierte de manera que el depósito siempre tenga lugar en el electrodo grande. *b*) Electrodo exterior de malla de Pt. *c*) Electrodo opcional interior de malla de Pt, diseñado para que gire por un motor en lugar de agitación magnética.

El voltaje entre los dos electrodos es

$$E = E(\text{cátodo}) - E(\text{ánodo}) - IR - \text{sobrepotenciales} \quad \textbf{(17.6)}$$

Supongamos que se mantiene el potencial aplicado a $E = -2{,}0$ V. Cuando se ha consumido todo el Cu^{2+}, la corriente disminuye, y tanto el potencial óhmico como los sobrepotenciales disminuyen. El E(ánodo) se mantiene prácticamente constante, debido a la elevada concentración de disolvente que se oxida en el ánodo $\left(H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-\right)$. Si E y E(ánodo) son constantes, y si IR y los sobrepotenciales disminuyen, el E(cátodo) *debe hacerse más negativo* para mantener la igualdad de la ecuación 17.6. El E(cátodo) dismi-

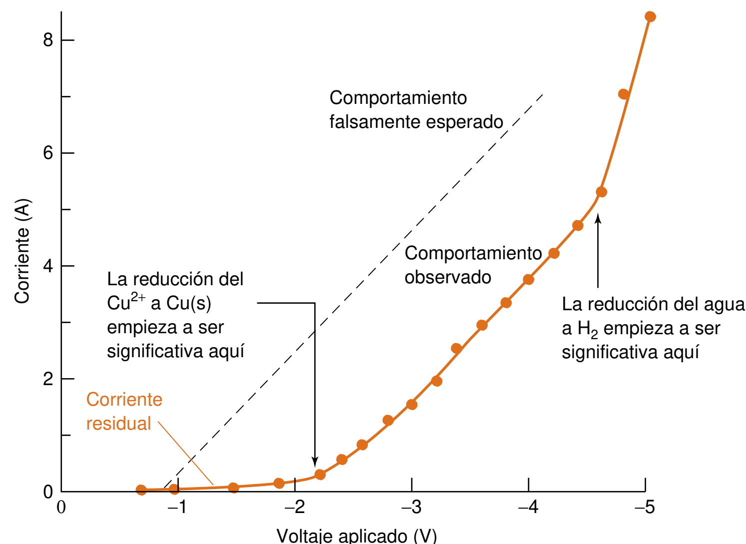


Figura 17.6 Relación observada entre corriente y voltaje entre electrolisis de $CuSO_4$ 0,2 M en $HClO_4$ 1 M bajo N_2 usando el aparato de la figura 17.5.

nuye a –0,4 V, como se ve en la figura 17.7, a cuyo potencial el H_3O^+ se reduce a H_2. Cuando E(cátodo) disminuye de +0,3 V a –0,4 V pueden reducirse otros iones como Co^{2+}, Sn^{2+} y Ni^{2+}. En general, *cuando se mantiene constante el potencial aplicado, el potencial catódico se desplaza a valores más negativos y se electrolizan los solutos que se reducen con más facilidad* que el H^+.

Un *despolarizador catódico* se reduce antes que el disolvente. En reacciones de *oxidación*, como *despolarizadores anódicos* se pueden usar N_2H_4 (hidracina) e NH_2OH_2 (hidroxilamina).

Para impedir que el potencial catódico se haga tan negativo que se reduzcan iones que no se quiere reducir, se puede añadir un **despolarizador** catódico como NO_3^- a la disolución. El despolarizador catódico se reduce más fácilmente que H_3O^+:



$$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$$

O bien se puede usar una célula con tres electrodos (figura 17.3), con un potenciostato para controlar el potencial catódico, e impedir que tengan lugar reacciones laterales no deseadas.

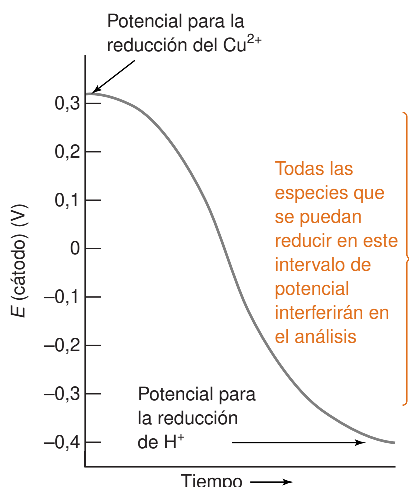
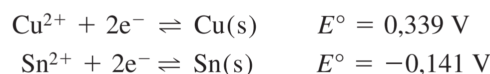


Figura 17.7 E(cátodo) se hace más negativo con el tiempo cuando la electrolisis se lleva a cabo en una célula de dos electrodos aplicando un voltaje constante entre ellos.

Ejemplo Electrolisis a potencial controlado

¿Qué potencial catódico se requiere para reducir el 99,99% del Cu^{2+} de una disolución 0,10 M a Cu(s)? ¿Es posible eliminar este Cu^{2+} sin reducir Sn^{2+} 0,10 M presente en la misma disolución?



$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) \qquad E° = 0,339 \text{ V}$$
$$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn(s) \qquad E° = -0,141 \text{ V}$$

SOLUCIÓN Si se reduce el 99,99% de Cu^{2+} la concentración del Cu^{2+} que queda en disolución sería $1,0 \times 10^{-5}$ M, y el potencial catódico requerido sería

$$E(\text{cátodo}) = 0,339 - \frac{0,059\,16}{2}\log\left(\frac{1}{\underbrace{1,0 \times 10^{-5}}_{[Cu^{2+}]}}\right) = 0,19 \text{ V}$$

El potencial catódico necesario para reducir Sn^{2+} es

$$E(\text{cátodo, para la reducción del } Sn^{2+}) = -0,141 - \frac{0,059\,16}{2}\log\left(\frac{1}{\underbrace{0,10}_{[Sn^{2+}]}}\right) = -0,17 \text{ V}$$

No es de esperar que se reduzca Sn^{2+} a un potencial catódico más positivo de −0,17 V. La reducción del Cu^{2+} en un 99,99% es posible sin que se reduzca Sn^{2+}.

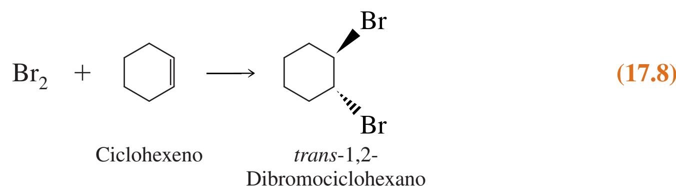
17.3 La culombimetría

Los *métodos culombimétricos* están basados en la medida del número de electrones que intervienen en una reacción química.

La **culombimetría** se basa en la medida del número de electrones usados en una reacción química. Por ejemplo, el ciclohexeno se puede valorar con Br_2 generado electrolíticamente por oxidación de Br^-.



$$2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^- \qquad \textbf{(17.7)}$$



(17.8)

La disolución inicial contiene una cantidad desconocida de ciclohexeno y una gran cantidad de Br^-. Cuando la reacción 17.7 ha generado una cantidad suficiente de Br_2 para reaccionar con todo el ciclohexeno, los moles de electrones liberados en la reacción 17.7 son dos veces más que los moles de Br_2, y por consiguiente, dos veces más que los moles de ciclohexeno.

La reacción se lleva a cabo *a corriente constante* con el aparato de la figura 17.8.[6] El Br_2 generado en el ánodo de Pt de la izquierda reacciona inmediatamente con el ciclohe-

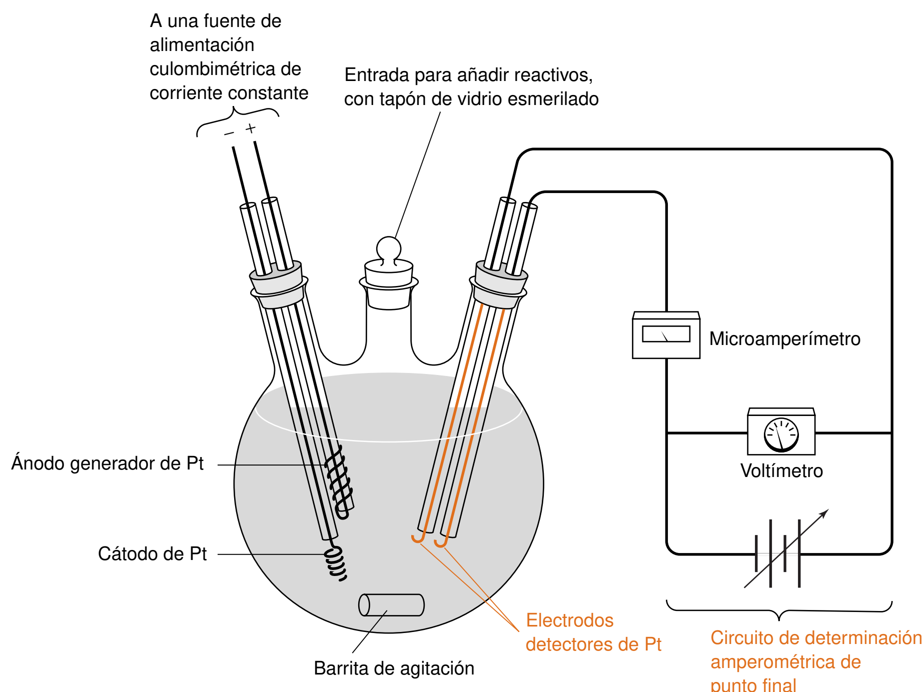


Figura 17.8 Aparato para una valoración culombimétrica de ciclohexeno con Br_2. La disolución contiene ciclohexeno, KBr 0,15 M y acetato mercúrico 3 mM, en un disolvente mixto de ácido acético, metanol y agua. El acetato mercúrico cataliza la adición de Br_2 a la olefina. [Adaptado de D. H. EVANS, «Coulometric Titration of Cyclohexene with Bromine», *J. Chem. Ed.*, **1968**, *45*, 88.]

xeno. Cuando todo el ciclohexeno se ha consumido, la concentración de Br_2 se eleva de repente, marcando el fin de la reacción.

La elevación de la concentración de Br_2 se detecta *amperométricamente* (midiendo la corriente entre los dos electrodos detectores), usando el circuito que se muestra a la derecha de la figura 17.8. Se aplica un pequeño voltaje (~0,25 V) entre los dos electrodos de la derecha. Este voltaje no es suficiente para electrolizar a ningún soluto, de modo que sólo pasa una pequeña corriente residual de menos de 1 microamperio a través del amperímetro. Cuando se consume el ciclohexeno (en el punto de equivalencia), $[Br_2]$ aumenta de repente, y pasa una corriente por el detector en virtud de las reacciones

Tanto el Br_2 como el Br^- deben estar presentes para que ocurran las semirreacciones del detector. Antes del punto de equivalencia hay Br^-, pero prácticamente no hay Br_2.


Ánodo detector: $2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^-$


Cátodo detector: $Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$

En la práctica, antes de añadir ciclohexeno, se empieza generando Br_2 hasta obtener una corriente de detección de 20,0 μA. Cuando se añade el ciclohexeno, la corriente disminuye a un valor muy pequeño, porque se consume el Br_2. A continuación se genera bromo por el circuito culombimétrico, y se toma como punto final cuando el detector alcanza de nuevo 20,0 μA. Como la reacción empieza en presencia de Br_2, las impurezas que pueden reaccionar con Br_2 antes de añadir el analito quedan eliminadas.

La corriente de electrolisis (que no hay que confundir con la corriente del detector), que pasa por los electrodos que generan bromo, se pueden controlar con un interruptor manual. Cuando la corriente del detector se acerca a 20,0 μA, se va accionando el interruptor a intervalos cortos. Esto es semejante a añadir valorante gota a gota desde una bureta en las proximidades del punto final de una valoración. El interruptor en el circuito culombimétrico equivale a una "llave" para añadir Br_2 en esta reacción.

Ejemplo Valoración culombimétrica

Se valoran 2,000 mL de una disolución que contiene 0,611 3 mg de ciclohexeno/mL en el aparato de la figura 17.8. Si el culombímetro trabaja a una corriente constante de 4,825 mA, ¿cuánto tiempo se tardará en acabar la valoración?

SOLUCIÓN La cantidad de ciclohexeno es

$$\frac{(2{,}000\ \text{mL})(0{,}611\ 3\ \text{mg/mL})}{(82{,}146\ \text{mg/mmol})} = 0{,}014\ 88\ \text{mmol}$$

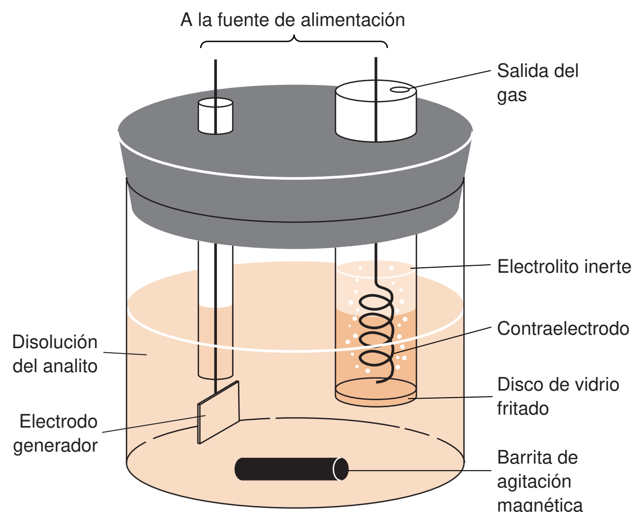


Figura 17.9 Modo de separar el contraelectrodo del analito. Los iones pueden circular a través del disco de vidrio poroso. El nivel del líquido en el compartimiento del contraelectrodo debe ser más alto que el líquido en el reactor para que la disolución del analito no pase a este compartimiento.

Según las reacciones 17.7 y 17.8, cada mol de ciclohexeno consume un mol de Br_2, que a su vez requiere dos moles de electrones. Para que reaccionen 0,014 88 mmol de ciclohexeno, deben pasar 0,029 76 mmol de electrones. De acuerdo con la ecuación 17.3, se puede escribir

$$\text{Moles de e}^- = \frac{I \cdot t}{F} \quad \Rightarrow \quad t = \frac{(\text{moles de e}^-)F}{I}$$

$$t = \frac{(0{,}029\,76 \times 10^{-3}\ \text{mol})(96\,485\ \text{C/mol})}{(4{,}825 \times 10^{-3}\ \text{C/s})} = 595{,}1\ \text{s}$$

Se requerirá menos de 10 minutos para completar la reacción.

Ventajas de la culombimetría
- Precisión
- Sensibilidad
- Generación de reactivos inestables *in situ* (en el lugar)

Un culombímetro comercial suministra corriente con una exactitud de ~0,1%. El valor de la constante de Faraday ha sido medido con extremo cuidado, con una precisión de unas ppm, por culombimetría.[7] Los culombímetros completamente automáticos de ordinario generan H^+,OH^-, Ag^+ y I_2 para valorar diversos analitos, como CO_2, SO_3^- en alimentos y S^{2-} en aguas residuales.[8] Se pueden generar reactivos inestables como Ag^{2+}, Cu^+, Mn^{3+} y Ti^{3+}, para usarlos en el mismo vaso donde se hace la valoración.

En la figura 17.8 se genera la especie reactiva (Br_2) en el ánodo. Los productos del cátodo (H_2 del disolvente y Hg del catalizador) no intervienen en la reacción del Br_2 y el ciclohexeno. Sin embargo, en algunos casos el H_2 o el Hg pueden reaccionar con el analito. En esos casos, es deseable separar el contraelectrodo del analito usando una célula como la de la figura 17.9. Las burbujas de H_2 salen de la cámara catódica libremente sin mezclarse con el seno de la disolución.

Tipos de culombimetría

La culombimetría opera o a *corriente constante* o a *potencial constante*. Los métodos de corriente constante, como el ejemplo anterior de Br_2/ciclohexeno, se llaman **valoraciones culombimétricas**. Si conocemos la corriente y el tiempo de la reacción, sabemos cuántos culombios han pasado a partir de la ecuación 17.2: $q = I \cdot t$.

La culombimetría a potencial controlado en una célula de tres electrodos es más selectiva que la culombimetría a corriente constante. En la culombimetría a potencial controlado, la corriente disminuye exponencialmente a medida que disminuye la concentración del analito. Como la corriente no es constante, la carga se mide integrando la corriente a lo largo del tiempo de la reacción:[9]

El número de culombios es igual al área debajo de la curva corriente frente al tiempo.

$$q = \int_0^t I\,dt \qquad \textbf{(17.9)}$$

En la culombimetría a potencial controlado el punto de equivalencia no se alcanza nunca porque la corriente disminuye exponencialmente. Sin embargo, el punto de equivalencia se

puede estimar dejando que la corriente llegue a un valor establecido arbitrariamente. Por ejemplo, la corriente (*por encima de* la corriente residual) será idealmente 0,1% de su valor inicial cuando se haya consumido el 99,9% del analito.

17.4 Amperometría

La **amperometría** es la técnica basada en la medida de la corriente eléctrica que pasa entre un par de electrodos que impulsan una electrolisis. Uno de los reactivos es el analito buscado y la corriente medida es proporcional a su concentración. La medida del O_2 disuelto mediante el **electrodo de Clark**, descrito en el recuadro 17.1, se basa en una amperometría. Muchos *biosensores* también emplean una amperometría.[10] Los **biosensores** utilizan componentes biológicos, como *enzimas, anticuerpos,* o DNA, para obtener una respuesta muy selectiva de un analito. Los biosensores se pueden basar en cualquier tipo de señal analítica, pero las más habituales son eléctricas y ópticas. Una clase diferente de sensores (la «nariz electrónica») se describe en el recuadro 17.2 (página 386).

Amperometría: La corriente eléctrica es proporcional a la concentración del analito.

Culombimetría: El número total de electrones (= corriente × tiempo) nos indica cuánto analito hay en la disolución.

Enzima: Proteína que cataliza una reacción bioquímica. Los enzimas aumentan la velocidad de reacción en muchos órdenes de magnitud.

Anticuerpo: Proteína que se une a una molécula específica (objetivo) llamada *antígeno*. Las células extrañas que infectan el cuerpo humano son marcadas con anticuerpos y destruidas por *lisis* (reventándolas con un fluido) o fagocitadas por células macrófagas.

Medidor de glucosa en sangre

Los enfermos de diabetes necesitan medir el nivel de azúcar (glucosa) en sangre varias veces al día para controlar su enfermedad mediante la dieta e inyecciones de insulina. La figura 17.10 muestra un medidor doméstico de glucosa que consta de una tira de ensayo desechable con dos electrodos de trabajo de carbón y un electrodo de referencia de Ag | AgCl.[11] Poniendo tan solo 4 μL de sangre en la abertura circular que se muestra a la derecha de la figura se ponen en contacto los tres electrodos mediante una malla «hidrófila» (afín al agua). La medida aparece al cabo de 20 segundos después de que el líquido llega a tocar al electrodo de referencia.

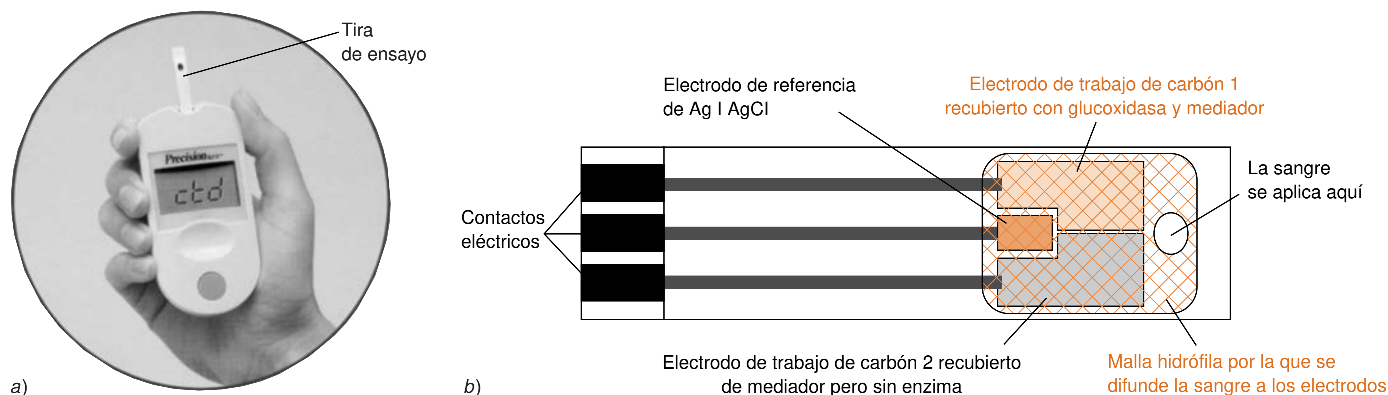
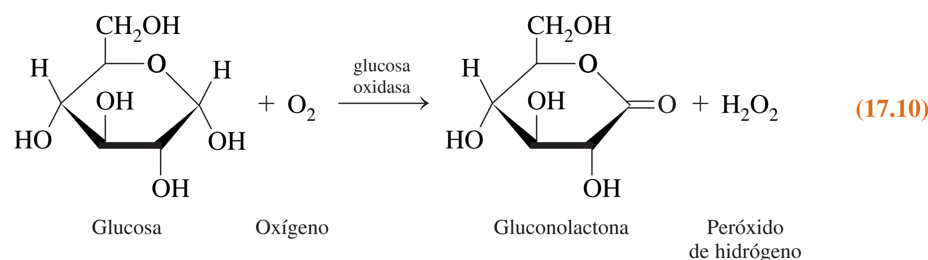


Figura 17.10 *a*) Medidor personal de glucosa usado por los diabéticos para medir el nivel de azúcar en sangre. *b*) Detalle de una tira desechable a la que se aplica una gota de sangre. [Gentileza de ABBOTT Laboratories MediSense Products, Bedford, MA.]

El electrodo de trabajo 1 está recubierto con el enzima *glucoxidasa* y un *mediador*, que se describe a continuación. El enzima cataliza la reacción de la glucosa con O_2.

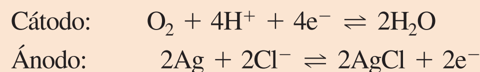
La reacción que tiene lugar en el recubrimiento del electrodo de trabajo 1:



(17.10)

Recuadro 17.1 Electrodos de oxígeno

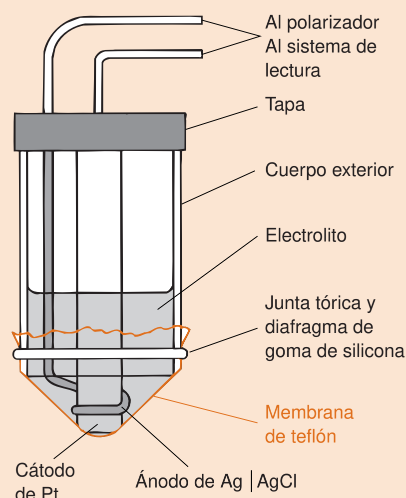
El O_2 en disolución se mide amperométricamente mediante un **electrodo de Clark**,[12] cuyo cátodo de Pt se mantiene a –0,6 V respecto a un ánodo de Ag | AgCl. La célula se cubre con una membrana permeable de teflón, a través de la cual el O_2 puede difundirse en pocos segundos. La corriente es proporcional a la concentración del O_2:



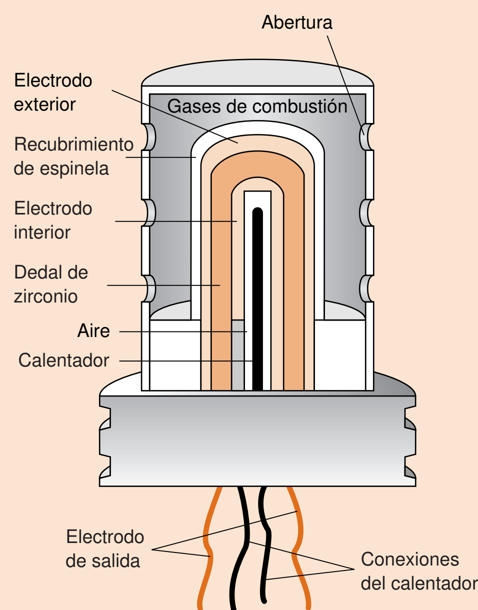
$$\text{Cátodo:} \quad O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$$
$$\text{Ánodo:} \quad 2Ag + 2Cl^- \rightleftharpoons 2AgCl + 2e^-$$

El electrodo debe calibrarse en disoluciones de concentración de O_2 conocida.

Un electrodo de Clark se puede adaptar a la punta de un catéter empleado en cirugía que tiene 1,5 mm de diámetro, y que se puede guardar en un estado estéril seco. Cuando se introduce a través de una arteria umbilical de un recién nacido, pasa agua a su interior y activa el electrodo. De esta manera, se mide el O_2 de la sangre y se pueden detectar trastornos respiratorios. El sensor responde en 20-50 s cuando se administra O_2 para forzar la respira-



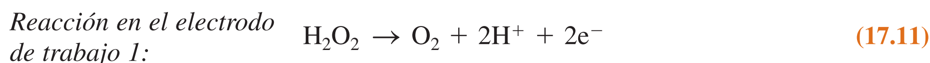
Electrodo de Clark de O_2. [Tomado de D. T. SAWYER, A. SOBKOWIAK y J. L. ROBERTS, JR., *Electrochemistry for Chemists,* 2a ed. (Nueva York: Wiley, 1995).] Un electrodo comercial de O_2 moderno se diseña con tres electrodos con un cátodo de Au, un ánodo de Ag, un electrodo de referencia Ag | AgBr y una membrana polimérica de etilenpropileno fluorado que resiste a envenenamientos, de un grosor de 50 μm.



Construcción de un sensor de oxígeno para automóviles a base de óxido de zirconio. [De J. T. WOESTMAN y E. M. LOGOTHETIS, *The Industrial Physicist* (suplemento de *Physics Today*), diciembre 1995, p. 20.]

Si no hay enzima, la oxidación de glucosa es prácticamente nula.

Los primeros medidores de glucosa medían el H_2O_2 formado en la reacción 17.10 por oxidación en un electrodo de trabajo que se mantenía a +0,6 V respecto a Ag | AgCl:



Reacción en el electrodo de trabajo 1: $$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^- \quad \textbf{(17.11)}$$

La corriente es proporcional a la concentración de H_2O_2, que a su vez es proporcional a la concentración de glucosa en sangre (figura 17.11).

Un problema que tenían los primeros medidores de glucosa era que su respuesta depende de la concentración de O_2 en la capa del enzima, porque el O_2 participa en la reac-

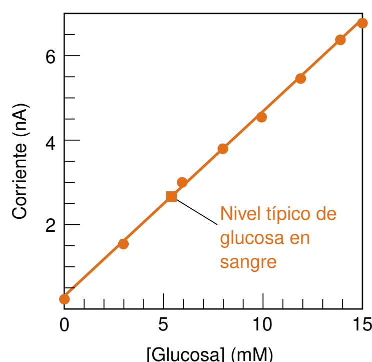
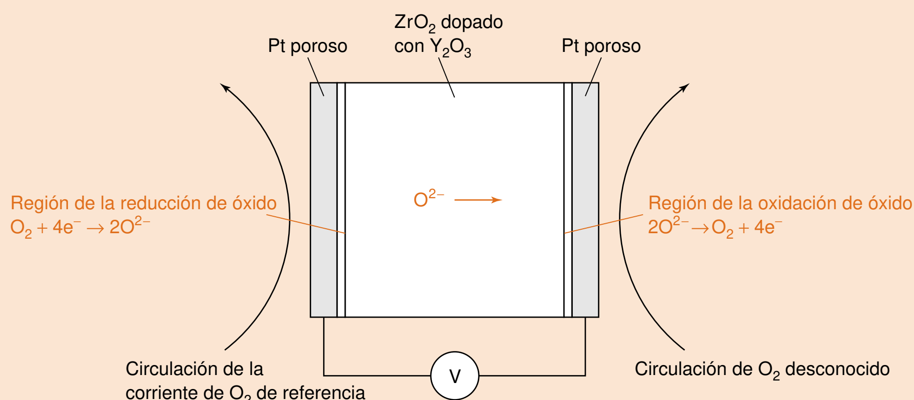


Figura 17.11 Respuesta de un electrodo amperométrico de glucosa con una concentración de O_2 disuelto correspondiente a una presión de oxígeno de 0,027 bar, que es un 20% menor que la concentración típica en un tejido subcutáneo. [Datos de S.-K. JUNG y G. W. WILSON, «Polymeric Mercaptosilane-Modified Platinum Electrodes for Elimination of Interferants in Glucose Biosensors», *Anal. Chem.,* **1996**, *68*, 591.]

ción o para ventilar mecánicamente los pulmones. Durante un mayor tiempo de control (~1 día), el catéter sensible al O_2 se puede recubrir de un polímero que libera óxido nítrico, inhibiendo así la coagulación de la sangre en el sensor.[13] Se han diseñado sensores amperométricos de O_2 de tamaño micrométrico para insertarlos en células aisladas.[14]

El convertidor catalítico de un automóvil reduce la emisión de CO, hidrocarburos y óxidos de nitrógeno (NO_x). Cuando los gases procedentes del motor entran en el convertidor, los gases CO y de hidrocarburos se *oxidan* a CO_2, y los óxidos de nitrógeno se *reducen* a N_2, mediante catalizadores de Pt y Rh. El ajuste entre oxidación y reducción exige una relación óptima de aire a combustible. Demasiado aire impide la reducción de NO_x y poco aire impide la combustión completa del CO e hidrocarburos. Un sensor potenciométrico de O_2 es crítico para mantener una relación aire a combustible correcta. Este sensor contiene una capa de ZrO_2 dopado con Y_2O_3 recubierto con electrodos de Pt poroso. Del mismo modo que el LaF_3 dopado con EuF_2 contiene iones fluoruro móviles (figura 15-17), ZrO_2 dopado con Y_2O_3 tiene vacantes de óxido que permite que los iones O^{2-} difundan a través del sólido a una temeperatura próxima a 600º C. Una cara del sensor se expone a los gases de escape y la otra cara se expone al aire. Si P_{O_2} es mayor en el lado izquierdo que en el lado derecho, el O_2 difunde a través del electrodo de Pt poroso de la izquierda y se reduce a O^{2-} en la superficie de ZrO_2 dopado con Y_2O_3. Los iones óxido difunden a través del sólido y se oxidan en la parte derecha del electrodo. Esta célula galvánica produce una diferencia de voltaje entre los dos electrodos que es medida por un potenciómetro.[15]



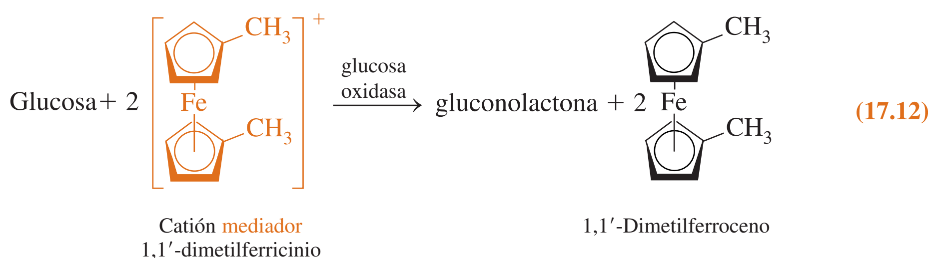
Química redox en las dos superficies del sensor de O_2. La diferencia de voltaje entre los dos electrodos está regida por la ecuación de Nernst: $\Delta V = (RT/2F) \times \ln\{P_{O_2}(\text{izquierda})/P_{O_2}(\text{derecha})\}$, donde R es la constante de los gases, T es la temperatura del sensor y F es la constante de Faraday.

ción 17.10. Si la concentración de O_2 es baja, el medidor responde aunque la concentración de glucosa sea baja.

Un buen modo de reducir la dependencia de O_2 es incorporando a la capa de enzima una especie que sustituya el O_2 en la reacción 17.10. Una sustancia que transporta electrones entre el analito (glucosa, en este caso) y el electrodo se llama **mediador**.

Un *mediador* transporta electrones entre el analito y el electrodo de trabajo. El mediador no experimenta ninguna reacción neta.

La reacción en la capa que cubre al electrodo de trabajo 1:



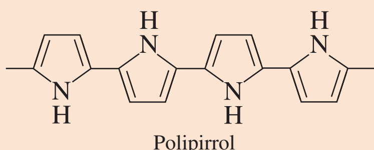
(17.12)

El ferroceno contiene anillos planos de cinco eslabones semejante al benceno. Cada anillo formalmente soporta una carga negativa, de modo que el estado de oxidación del Fe, que se localiza entre los anillos, es +2. Esta molécula se llama *complejo sándwich*.

Recuadro 17.2 ¿Qué es una nariz electrónica?

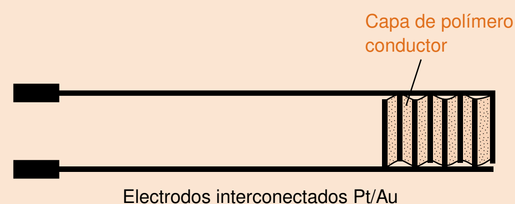
En los «viejos tiempos», los químicos se enorgullecían de su capacidad para identificar sustancias por sus olores. Oler sustancias químicas desconocidas es *claramente* una mala práctica, porque algunos de estos compuestos pueden ser tóxicos. Los químicos han desarrollado «narices electrónicas» sensibles para reconocer olores, a fin de evaluar la frescura de carnes y pescados, o averiguar si las frutas están dañadas internamente.[16]

Un procedimiento para reconocer vapores es recubrir electrodos interconectados con un polímero conductor de electrones, como un derivado del polipirrol.



Polipirrol

Cuando el polímero absorbe las moléculas gaseosas responsables de los olores la conductividad eléctrica del polímero cambia. Los diferentes gases afectan a la conductividad de forma distinta. Otros recubrimientos sensibles son polímeros que contienen partículas conductoras de plata o de grafito. Cuando el polímero absorbe pequeñas moléculas, se hincha y la conductividad disminuye.



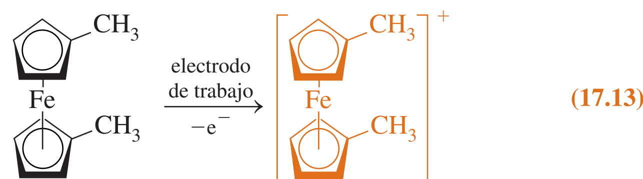
Electrodos interconectados cubiertos con un polímero conductor para crear una nariz electrónica. La conductividad del polímero cambia cuando absorbe moléculas olorosas. El espaciado entre "dedos" es ~0,25 mm.

Una «nariz» comercial tiene 32 conjuntos de electrodos, cada uno recubierto con un polímero distinto. El sensor suministra 32 cambios distintos de conductividad cuando se expone a un vapor. Los 32 cambios son una «huella dactilar» del vapor. La nariz electrónica se debe «entrenar» para reconocer olores por su huella característica de cambios de conductividad. Para ese fin, se emplean algoritmos de reconocimiento de pautas. Otras narices están basadas en cambios de absorción óptica de polímeros colocados en las puntas de fibras ópticas.

El mediador consumido en la reacción 17.12 se regenera luego en el electrodo de trabajo.

El mediador disminuye el potencial requerido en el electrodo de trabajo de 0,6 V a 0,2 V frente a Ag | AgCl, mejorando por tanto la estabilidad del sensor y eliminando algunas interferencias que pueden ocasionar otras especies presentes en la sangre.

Reacción en el electrodo de trabajo 1:



(17.13)

La corriente en el electrodo de trabajo es proporcional a la concentración del ferroceno, que a su vez es proporcional a la concentración de glucosa en la sangre.

Un problema que tienen los monitores de glucosa es que algunas especies que se encuentran en la sangre, como ácido ascórbico (vitamina C), ácido úrico y acetaminofeno (Tylenol ®), se pueden oxidar al mismo potencial que se necesita para oxidar el mediador de la reacción 17.13. Para corregir esta interferencia, la tira de ensayo tiene un segundo electrodo indicador recubierto con el mediador, *pero sin* glucoxidasa. Las especies interferentes que son reducidas en el electrodo 1 también se reducen en el electrodo 2. La corriente debida a la glucosa es la corriente en el electrodo 1 *menos* la corriente en el electrodo 2 (ambas medidas en relación al electrodo de referencia). Por eso la tira de ensayo tiene dos electrodos de trabajo.

Un reto que tienen los fabricantes de medidores de glucosa es fabricarlos de una manera reproducible que no necesite calibrado. Un usuario espera añadir una gota de sangre a la tira de ensayo y obtener una lectura fiable sin tener que construir primero una curva de calibrado a partir de concentraciones conocidas de glucosa en sangre. Cada lote de tiras de ensayo es muy reproducible y está calibrado en la factoría.

Un analito puede llegar al electrodo de tres modos:

- difusión
- convección
- migración

Electrodo de disco rotatorio

Una molécula tiene tres modos de llegar a la superficie de un electrodo: (1) *difusión por gradiente de concentración*; (2) *convección*, que es el movimiento de todo el líquido por

medios físicos como agitación o ebullición; (3) *migración*, que es la atracción o repulsión de un ion por una superficie cargada. Un electrodo de trabajo habitual en amperometría es el **electrodo de disco rotatorio**, que se caracteriza porque el flujo de analito hacia el electrodo está controlado por convección y difusión.[17]

Cuando el electrodo de la figura 17.12a gira a ~1000 rpm, se crea un remolino que conduce al analito muy rápidamente por convección junto al electrodo. Si el potencial es suficientemente grande, el analito reacciona muy rápidamente en el electrodo, y su concentración cerca de la superficie del electrodo se reduce prácticamente a 0. El gradiente de concentración resultante se muestra en la figura 17.12b. El analito debe atravesar la pequeña distancia última (~10–100 μm) sólo por difusión.

La velocidad a la que se difunde el analito desde el seno de la disolución a la superficie del electrodo es proporcional a la diferencia de concentraciones entre las dos regiones:

$$\text{Corriente} \propto \text{velocidad de difusión} \propto [\text{C}]_0 - [\text{C}]_s \tag{17.14}$$

El símbolo ∝ significa 'proporcional a'

donde $[\text{C}]_0$ es la concentración en el seno de la disolución, y $[\text{C}]_s$ es la concentración en la superficie del electrodo. A un potencial suficientemente grande, la velocidad de reacción en el electrodo es tan rápida que $[\text{C}]_s << [\text{C}]_0$ y la ecuación 17.14 se reduce a

$$\text{Corriente límite} = \text{corriente de difusión} \propto [\text{C}]_0 \tag{17.15}$$

La corriente límite se llama **corriente de difusión**, porque está regida por la velocidad a la que puede difundir el analito hacia el electrodo. La proporcionalidad de la corriente de difusión a la concentración del soluto en el seno de la disolución es la base del análisis cuantitativo por amperometría, y como se ve en el apartado siguiente, de la polarografía.

Cuanto más rápido gira un electrodo de disco rotatorio, más fina es la capa de difusión de la figura 17.12b, y mayor la corriente de difusión. Un electrodo de Pt que gira a gran velocidad puede medir H_2O_2 20 nM en agua de lluvia.[18] El H_2O_2 se oxida a O_2 a +0,4 V (frente a S.C.E.) en la superficie de Pt, y la corriente es proporcional a $[H_2O_2]$ en el agua de lluvia.

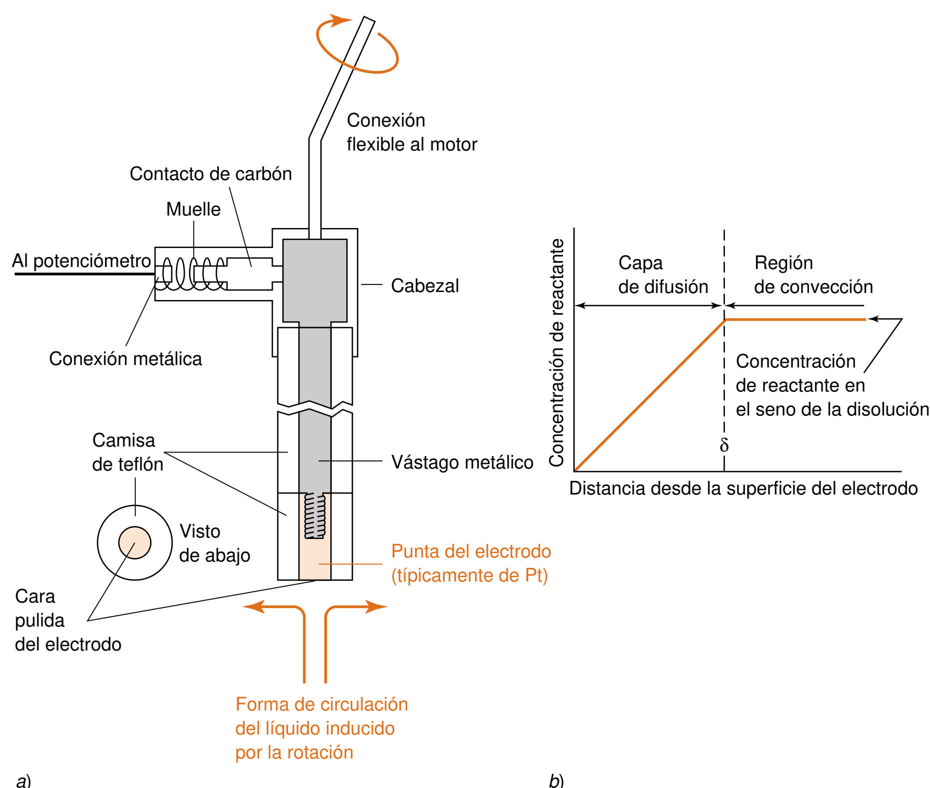


Figura 17.12 *a*) Electrodo de disco rotatorio. Sólo la superficie de la base pulida del electrodo, que típicamente tiene un diámetro de 5 mm, está en contacto con la disolución. *b*) Perfil esquemático de concentración de un analito junto a la superficie del electrodo de disco rotatorio, cuando el potencial es suficientemente grande para reducir la concentración del analito hasta 0 en la superficie del electrodo.

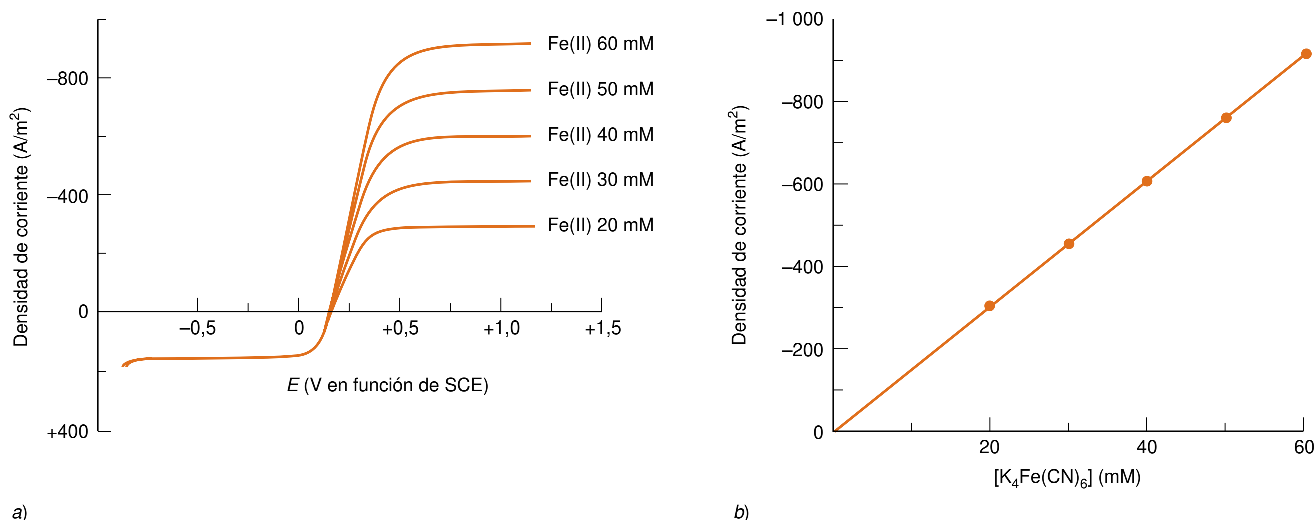
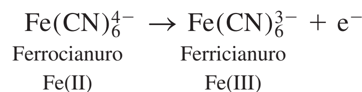


Figura 17.13 *a*) Voltamperogramas de una mezcla de $K_3Fe(CN)_6$ 10 mM y $K_4Fe(CN)_6$ 20-60 mM en Na_2SO_4 0,1 M usando un electrodo rotatorio de carbón vítreo. Velocidad de rotación 2000 rpm. Velocidad de barrido 5 mV/s. *b*) Dependencia de la corriente límite de la concentración de $K_4Fe(CN)_6$. [De J. Nikolic, E. Expósito, J. Iniesta, J. González.Garcia y V. Montiel, «Theoretical Concepts and Applications of a Rotating Disk Electrode», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 1191.]

17.5 Voltametría

La **voltametría** es un conjunto de técnicas basadas en la relación que existe entre corriente y voltaje durante un proceso electroquímico.[19] El **voltamperograma** de la figura 17.13a es la representación gráfica de la corriente frente al potencial de electrodo de trabajo de una mezcla de ferricianuro y ferrocianuro, que se oxidan y reducen en un electrodo de disco rotatorio. Por convención, la corriente es positiva cuando se reduce el analito en el electrodo de trabajo. La corriente límite (de difusión) de oxidación del $Fe(CN)_6^{4-}$ se observa a potenciales superiores a +0,5 V (frente S.C.E.)



$$\underset{\substack{\text{Ferrocianuro}\\ \text{Fe(II)}}}{Fe(CN)_6^{4-}} \rightarrow \underset{\substack{\text{Ferricianuro}\\ \text{Fe(III)}}}{Fe(CN)_6^{3-}} + e^-$$

En esta región, la corriente está regida por la velocidad a la que se difunde el $Fe(CN)_6^{4-}$ hacia el electrodo. La figura 17.13b muestra que esta corriente es proporcional a $[Fe(CN)_6^{4-}]$ en la disolución. Por debajo de 0 V existe otra meseta que corresponde a la corriente de difusión debida a la reducción del $Fe(CN)_6^{3-}$, cuya concentración es constante en todas las disoluciones.

Polarografía

Cuando la voltametría se lleva a cabo con un **electrodo de gotas de mercurio** se llama **polarografía** (figura 17.14). El dispositivo sostiene una gota de mercurio en la base del capilar.[21] Después de medir la corriente y el voltaje se separa mecánicamente la gota. A continuación se suspende una nueva gota y se hace la siguiente medida. El mercurio continuamente renovado asegura un comportamiento corriente-potencial reproducible. En otros electrodos, como los de platino, la intensidad de corriente depende de la condición de la superficie.

La gran mayoría de las reacciones estudiadas en un electrodo de mercurio son reducciones. En la superficie del Pt, la reducción del H^+ compite con la reducción de muchos analitos:



$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g) \qquad E° = 0$$

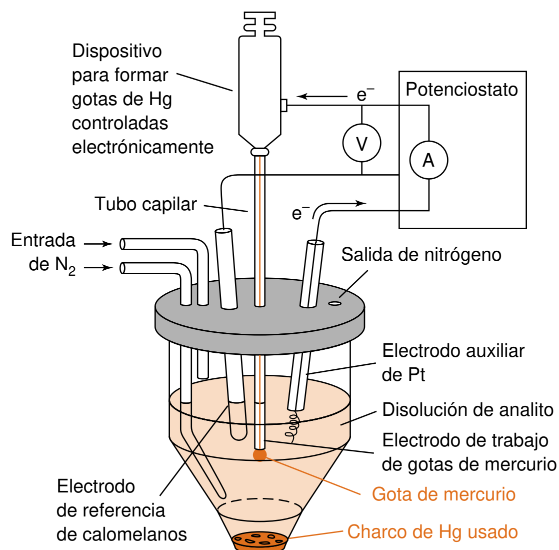
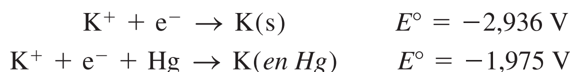


Figura 17.14 Aparato de polarografía que presenta un electrodo de trabajo de gotas de mercurio. La polarografía fue descubierta por Jaroslav Heirovsky en 1922, por lo que recibió el premio Nobel en 1959.[20]

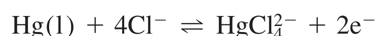
En la tabla 17.1 se vio que existía un gran *sobrepotencial* para la reducción del H^+ en la superficie del Hg. Las reacciones que son termodinámicamente menos favorables que la reducción del H^+ se pueden llevar a cabo sin la reducción competitiva del H^+. En disoluciones neutras o básicas, incluso los cationes de los metales alcalinos (grupo 1), se reducen más fácilmente que el H^+. Por otra parte, la reducción de un metal que forma una *amalgama* con mercurio es más favorable que la reducción a estado sólido:

Una **amalgama** es una disolución en Hg.



$$K^+ + e^- \rightarrow K(s) \qquad E^\circ = -2{,}936\ V$$
$$K^+ + e^- + Hg \rightarrow K(\textit{en Hg}) \qquad E^\circ = -1{,}975\ V$$

El mercurio no es adecuado para estudiar oxidaciones porque el Hg se oxida en medios no complejantes en las proximidades de +0,25 V (frente a S.C.E.). Si la concentración de Cl^- es 1 M, el Hg se oxida en las proximidades de 0 V porque la especie Hg(II) se estabiliza por Cl^-:



$$Hg(l) + 4Cl^- \rightleftharpoons HgCl_4^{2-} + 2e^-$$

Intervalo aproximado de potenciales de electrodos de trabajo (frente S.C.E.) en H_2SO_4 1 M:

Pt	−0,2 a +0,9 V
Au	−0,3 a +1,4 V
Hg	−1,3 a +0,1 V
Carbón vítreo	−0,8 a +1,1 V
Diamante dopado con B[22]	−1,5 a +1,7 V

Para estudiar las reacciones de oxidación por voltametría los electrodos de trabajo de Pt, Au o C en disolventes apropiados permiten un amplio intervalo de potenciales redox accesibles.[23]

Una manera de llevar a cabo una medida es mediante **polarografía de muestreo de corriente** con una *rampa de voltaje de escalera*, como se ve en la figura 17.15. Cada vez

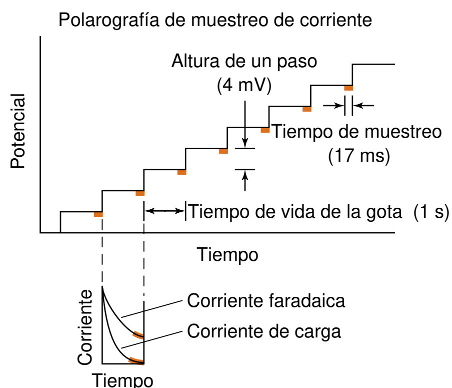


Figura 17.15 *Perfil de voltaje de tipo escalera usado en polarografía de muestreo de corriente.* La corriente se mide sólo durante los intervalos indicados con rayas gruesas coloreadas. De ordinario, se va variando el potencial a valores cada vez más negativos a medida que progresa la reacción. El gráfico de abajo indica que la corriente de carga disminuye más rápidamente que la corriente faradaica en cada escalón de voltaje.

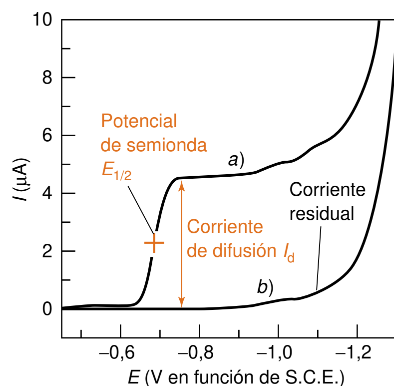


Figura 17.16 *Polarogramas de muestreo de corriente* de *a*) Cd^{2+} 5 mM en HCl 1 M, y *b*) HCl 1 M solo.

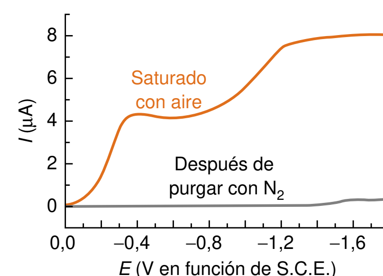
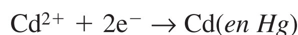


Figura 17.17 Polarograma de muestreo de corriente de KCl 0,1 M saturado con aire y después de burbujear N_2 a través de la disolución para eliminar el O_2.

Durante los primeros 50 años de la polarografía, la corriente se medía de forma continua a medida que salía Hg del tubo capilar. Cada gota crecía hasta que caía y era sustituida por una nueva. La corriente oscilaba de un valor bajo, cuando la gota era pequeña, a un valor alto, cuando la gota era grande. Los polarogramas de los trabajos antiguos tienen grandes oscilaciones superpuestas a la onda en la figura 17.16*a*.

que se forma una nueva gota de Hg se hace más negativo el potencial en 4 mV. Después de esperar casi un segundo, se mide la corriente durante los últimos 17 ms de la vida de cada gota. La **onda polarográfica** representada en la figura 17.16a resulta de la reducción del analito Cd^{2+} para formar una amalgama:



$$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd(\textit{en Hg})$$

El potencial al que se alcanza la mitad del máximo de corriente, como se ve en la figura 17.16a, se llama **potencial de semionda** ($E_{1/2}$), que es característico de un analito dado, en un medio dado, y que se puede utilizar para análisis cualitativo. En reacciones de electrodo en las que tanto reactivos como productos se encuentran en la disolución, tales como $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$, $E_{1/2}$ es casi igual al $E°$ de la semirreacción.

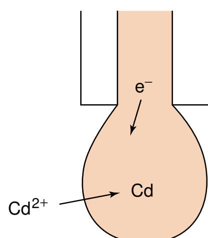
Para análisis cuantitativo, la *corriente de difusión* de la meseta de la onda es proporcional a la concentración del analito. La corriente de difusión se mide a partir de la línea base registrada sin analito, como se indica en la figura 17.16b. La **corriente residual** en ausencia de analito se debe a la reducción de impurezas que existen en la disolución o sobre la superficie de los electrodos. En las proximidades de −1,2 V, como se ve en la figura 17.16, la corriente aumenta rápidamente cuando comienza la reducción de H^+ a H_2.

Para obtener resultados reproducibles en análisis cuantitativo por polarografía, la corriente límite debe estar controlada por la velocidad a la que se difunde el analito hacia el electrodo. Se debe minimizar la convección usando una disolución no agitada. La migración (atracción electrostática del analito) se minimiza usando una alta concentración de electrolito (llamado *electrolito soporte*) en la disolución del analito, como HCl 1 M de la figura 17.16.

El oxígeno debe estar ausente porque el O_2 da dos ondas polarográficas cuando se reduce primero a H_2O_2 y después a H_2O (figura 17.17). Normalmente se burbujea N_2 a través de la disolución del analito durante 10 min para eliminar el O_2.[24] A continuación el líquido se mantiene bajo atmósfera de N_2 para protegerlo del O_2. El líquido no debe purgarse con N_2 durante una medida porque no se desea que participe en la convección del analito al electrodo.

Una amplia variedad de grupos funcionales orgánicos son electroactivos adecuados para su estudio y análisis cuantitativo por técnicas electroquímicas. La tabla 17.2 recoge una pequeña muestra de reacciones redox de compuestos orgánicos. Los electrones son baratos en relación con el coste de casi todos los reactivos químicos. Muchas reacciones redox de compuestos orgánicos sintéticos se pueden llevar a cabo por electrolisis.

Corriente faradaica: corriente debida a la reacción redox en el electrodo.



Corrientes faradaica y de carga

La corriente que intentamos medir en voltametría es la **corriente faradaica**, que corresponde a la reducción (u oxidación) del analito que tiene lugar en el electrodo de trabajo. En la figura 17.16a la corriente faradaica se debe a la reducción de Cd^{2+} en el electrodo de Hg. La otra corriente, llamada **corriente de carga** (o *corriente capacitativa* o *corriente del condensador*), interfiere en todas las medidas. El electrodo de trabajo se lleva a un potencial más

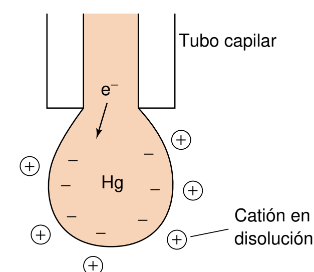
Tabla 17.2 Comportamiento polarográfico de varios grupos funcionales

Grupo	Reacción
$C{=}C$	$C_6H_5{-}CH{=}CH_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow C_6H_5{-}CH_2CH_3$
$C{\equiv}C$	$C_6H_5{-}C{\equiv}C{-}CHO + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CHO$
$C{-}X$	$RCH_2{-}Br + H^+ + 2e^- \rightarrow RCH_3 + Br^-$
$C{=}O$	$C_6H_5{-}C({=}O)R + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow C_6H_5{-}CH(OH)R$
$C{=}N$	$C_6H_5{-}CH{=}CH{-}C({=}NH)R + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CHRNH_2$
$C{\equiv}N$	$RC({=}O){-}C_6H_4{-}C{\equiv}N + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow RC({=}O){-}C_6H_4{-}CH_2NH_2$
$N{=}N$	$C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_5 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow C_6H_5{-}NH{-}NH{-}C_6H_5$
$N{=}O$	$R{-}NO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow RNHOH$
NO_2	$RNO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow RNHOH + H_2O$

negativo forzando a que los electrones pasen hacia el electrodo desde el potenciostato. Como respuesta, los cationes que hay en la disolución van hacia el electrodo y los aniones se apartan del electrodo (recuadro 17.3). Este flujo de iones y electrones, llamado *corriente de carga*, no se debe a reacciones redox. Interesa minimizar la corriente de carga, porque enmascara la corriente faradaica. La corriente de carga normalmente controla el límite de detección en polarografía y voltametría.

El pequeño gráfico que hay en la parte inferior de la figura 17.15 muestra el comportamiento de las corrientes faradaica y de carga después de cada salto de potencial. La disminución de la corriente faradaica se debe a que el analito no puede difundirse hacia el electrodo con la rapidez necesaria para mantener la elevada velocidad de reacción. La corriente de carga disminuye incluso con más rapidez, porque los iones en las proximidades del electrodo se distribuyen entre sí rápidamente. Esperando un segundo después de cada paso de potencial, la corriente faradaica todavía es significativa, mientras que la corriente de carga ya es muy pequeña.

Corriente de carga: corriente debida a la atracción o repulsión electrostática de los iones en disolución, y de los iones en el electrodo.



La señal que interesa es la corriente faradaica. La corriente de carga enmascara la señal de interés, y por tanto siempre se intenta minimizarla.

Voltametría de onda cuadrada

El perfil de voltaje más eficaz para una polarografía o voltametría, llamado **voltametría de onda cuadrada**, utiliza la forma de onda representada en la figura 17.18, que consiste en una onda cuadrada superpuesta a una de tipo escalera.[25] Durante cada impulso catódico llega un aporte brusco de analito, que se reduce en la superficie del electrodo. Durante el impulso anódico el analito que acaba de reducirse se reoxida. El polarograma de onda cuadrada de la figura 17.19 es la *diferencia* de corrientes entre el intervalo 1 y el intervalo 2 de la figura 17.18. Los electrones van desde el electrodo hacia el analito en el punto 1, y en dirección contraria en el punto 2. Dado que las dos corrientes tienen signos opuestos, su diferencia es mayor que la de cualquiera de las dos corrientes por separado. Considerando las diferencias, la forma del polarograma de onda cuadrada de la figura 17.19 es prácticamente la derivada del polarograma de muestreo de corriente.

Ventajas de la voltametría de onda cuadrada:

- La señal aumenta
- La forma derivada (del pico) permite una mejor resolución de las señales vecinas
- La medida es más rápida

Recuadro 17.3 La doble capa eléctrica

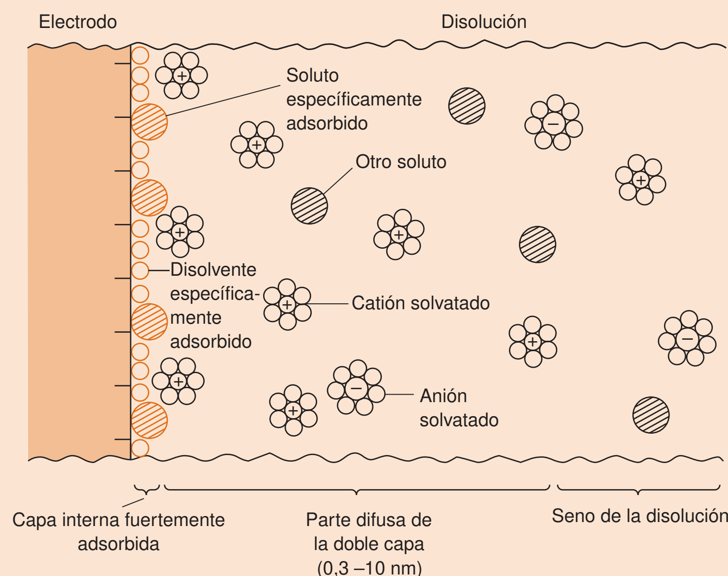
Cuando una fuente de alimentación aporta electrones a un electrodo o los extrae de él, la superficie cargada del electrodo atrae iones de carga opuesta. El electrodo cargado y los iones de carga opuesta próximos a él constituyen la **doble capa eléctrica.**

Una disolución dada tiene un *potencial de carga cero* cuando no hay exceso de carga alguna en el electrodo. El potencial de un electrodo de mercurio inmerso en KBr 0,1 M es −0,58 V (en relación con el electrodo de calomelanos en KCl 1 M), y este mismo electrodo pasa a tener un potencial de −0,72 V en KI 0,1 M.

La primera capa de moléculas formada en la superficie del electrodo está *específicamente adsorbida* por fuerzas de van der Waals y por fuerzas electrostáticas. El soluto adsorbido podría estar constituido por moléculas neutras, aniones o cationes. El yoduro se adsorbe más fuertemente que el bromuro, de modo que el potencial de carga cero para el KI es más negativo que para el KBr. Se necesita un potencial más negativo para expulsar el yoduro adsorbido de la superficie del electrodo.

A continuación de la capa de moléculas específicamente adsorbidas se forma otra, en la que abundan los cationes, que son atraídos por la carga negativa del electrodo. La concentración de cationes disminuye a medida que aumenta la distancia al electrodo. Esta región, cuya composición es diferente de la del seno de la disolución, se llama *parte difusa de la doble capa*, y tiene típicamente un espesor de 0,3-10 nm. El espesor está controlado por el equilibrio entre la atracción hacia el electrodo y el movimiento al azar de la agitación térmica.

Cuando se crea o destruye una especie por una reacción electroquímica, su concentración en las proximidades del electrodo es diferente de la que tiene en el seno de la disolución (lámina en color 13). La región que contiene exceso de producto o déficit de reactivo se llama *capa de difusión* (que no se debe confundir con la parte difusa de la doble capa).



Interfase electrodo-disolución. En la capa interna fuertemente adsorbida (también llamada *capa compacta, de Helmoltz, o de Stern*) puede haber moléculas de disolvente y de cualquier soluto. Los cationes que hay en la capa interna no compensan completamente la carga del electrodo. Por tanto, ha de haber un exceso de cationes en la *parte difusa de la doble capa* para compensar la carga.

La señal en voltametría de onda cuadrada aumenta en relación con el voltamperograma, y la onda adquiere forma de pico. La señal aumenta porque el producto reducido de cada impulso catódico está situado justo en la superficie del electrodo esperando ser oxidado por el siguiente impulso anódico. Cada impulso anódico suministra una alta concentración de reactivo en la superficie del electrodo, dispuesta al siguiente impulso catódico. El límite de detección se reduce de $\sim 10^{-5}$ M, propio de la polarografía de muestreo de corriente, a $\sim 10^{-7}$ M en polarografía de onda cuadrada. Dado que es más fácil separar picos vecinos que ondas próximas, la polarografía de onda cuadrada puede resolver especies cuyos potenciales de onda media difieren en ~0,05 V, mientras que en polarografía de muestreo de corriente los potenciales deben diferir ~0,2 V para poderse resolver. La voltametría de onda cuadrada es mucho más rápida que otras técnicas voltamétricas. El polarograma de onda cuadrada de la figura 17.19 se registró en un tiempo 15 veces menor que el fue necesario para obtener su polarograma de muestreo de corriente. En principio, cuanto más corto es el periodo del impulso, τ, en la figura 17.18, mayor es la corriente que se observa. Si $\tau = 5$ ms (un límite inferior práctico) y $E_s = 10$ mV, se obtiene todo un polarograma de onda cuadrada de una anchura de 1 V con *una gota de mercurio en 0,5 s*. Los

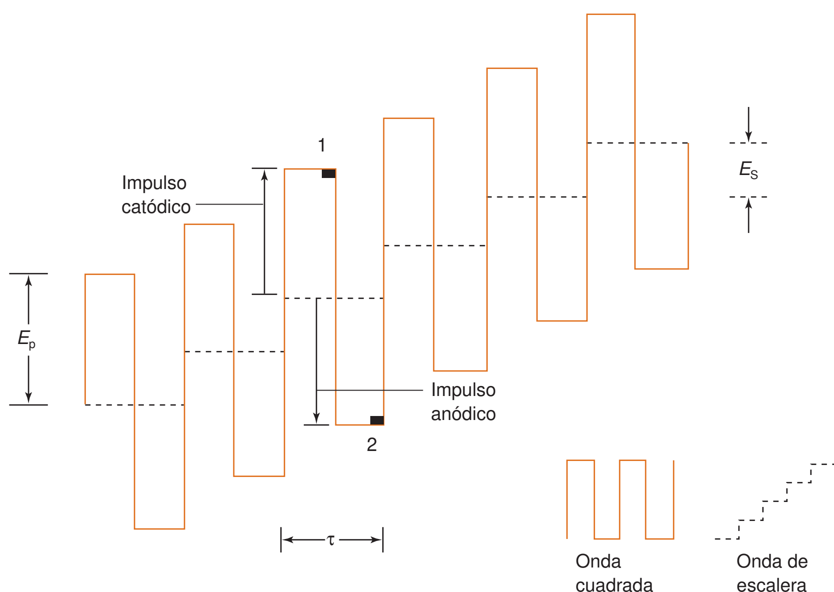


Figura 17.18 Forma de la onda en una polarografía de onda cuadrada. Los parámetros típicos son altura del impulso (E_p) = 25 mV, altura de paso (E_s) = 10 mV y periodo del impulso (τ) = 5 mS. Los valores óptimos son E_p = 50/*n* mV y E_s = 10/*n* mV, donde *n* es el número de electrones de la semirreacción.

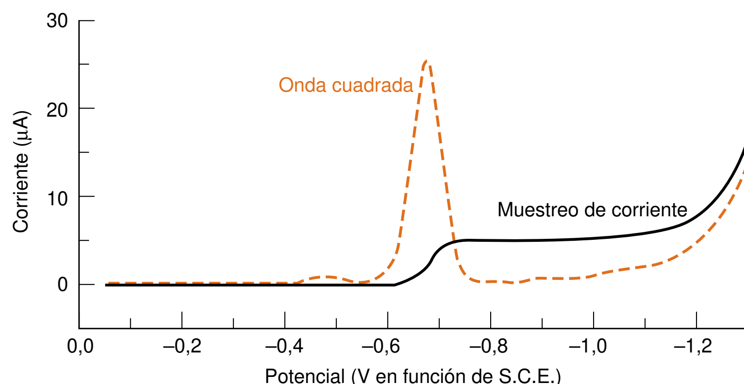


Figura 17.19 Comparación de los polarogramas de Cd^{2+} 5 mM en HCl 1 M. La forma de las ondas aparece en la figura 17.15 y 17.18. Corriente muestreada: Tiempo de gota = 1 s, altura de paso = 4 mV. Tiempo de muestreo =17 ms. Onda cuadrada: tiempo de gota = 1 s. Altura de paso = 4 mV, periodo del impulso = 67 ms, altura del impulso = 25 mV. Tiempo de muestreo = 17 ms.

barridos rápidos de los voltamperogramas permiten que se registren los componentes individuales a medida que salen de una columna cromatográfica.

Análisis de redisolución[26]

En un **análisis de redisolución** (*stripping analysis*) el analito que hay en una disolución diluida se concentra primero en una película fina del Hg o de otro material electródico, normalmente por electrorreducción. Y a continuación, la especie electroactiva se *disuelve* o libera (*stripped*) del electrodo, invirtiendo la dirección del barrido de voltaje. El potencial se hace más *positivo oxidando* la especie de nuevo en la disolución. La corriente medida durante la oxidación es proporcional a la cantidad de analito que se depositó. La figura 17.20 muestra un polarograma de redisolución anódica de Cd, Pb y Cu obtenido de una miel. La redisolución se ha adaptado en inmunoensayos desechables,[27] y en instrumentos de campo para medir As en agua potable.[28]

La redisolución es la técnica voltamétrica más sensible (tabla 17.3), porque el analito se concentra a partir de una disolución diluida. Cuanto más dura el periodo de concentración, más sensible es el análisis. Sólo se deposita una fracción del analito de la disolución, por tanto el depósito se debe hacer en un tiempo reproducible (unos 5 minutos) agitando de forma reproducible.

Análisis por redisolución:

1. Concentrar el analito en una gota de Hg por reducción.
2. Reoxidar el analito haciendo el potencial más positivo.
3. Medir la señal polarográfica durante la oxidación.

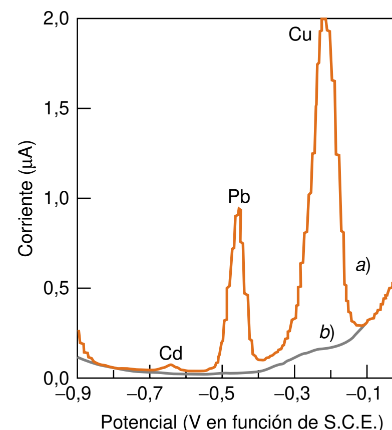
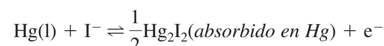


Figura 17.20 *a*) Voltamperograma de redisolución anódica de miel disuelta en agua acidificada a pH 1,2 con HCl. El Cd, el PB y el Cu se redujeron de la disolución a una película delgada de Hg durante 5 minutos a −1,4 V (frente a S.C.E.) antes de registrar el voltamperograma. *b*) Voltamperograma obtenido sin el paso de reducción durante 5 minutos. Las concentraciones de Cd y Pb en la miel eran 7 y 27 ng/g (ppb), respectivamente. La precisión era del 2-4%. [De Y. Li, F. Wahdat y R. Neeb, «Digestion-Free Determination of Heavy Metals in Honey», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1995**, *351*, 678.]

Tabla 17.3 Límites de detección en análisis por redisolución

Analito	Modo de la redisolución	Límite de detección
Ag^+	anódico	2×10^{-12} M[a]
Testosterona	anódico	2×10^{-10} M[b]
I^-	catódico	1×10^{-10} M[c]
DNA o RNA	catódico	2–5 pg/mL[d]

a. S. Dong y Y. Wang, *Anal. Chim. Acta,* **1988**, *212*, 341.
b. J. Wang, «Adsorptive Stripping Voltammetry», EG&G Princeton Applied Research Application Note A.7 (1985).
c. G. W. Luther III, C. Branson Swartz y W. J. Ullman, *Anal. Chem.*, **1988**, *60*, 1721. El I^- se deposita en la gota de mercurio por oxidación anódica:



$$Hg(l) + I^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Hg_2I_2(\textit{absorbido en Hg}) + e^-$$

d. S. Reher, Y. Lepka y G. Schwedt, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **2000**, *368*, 720.

Voltametría cíclica

En la **voltametría cíclica** se aplica al electrodo de trabajo una forma de onda triangular como la de la figura 17.21. Después de aplicar una rampa de voltaje lineal entre el tiempo t_0 y t_1 (normalmente unos pocos segundos), se invierte la rampa para volver a llevar el potencial a su valor inicial al tiempo t_2. El ciclo se puede repetir varias veces.

La corriente disminuye después del pico catódico debido a la *polarización por concentración*.

La primera parte del voltamperograma cíclico de la figura 17.22, que empieza a t_0, muestra una *onda catódica*. En lugar de estabilizarse el valor máximo de la onda, la corriente disminuye a medida que aumenta el potencial. Esta disminución tiene lugar porque desaparece el analito en las proximidades del electrodo, y la difusión es demasiado lenta para reponerlo cerca del electrodo. Cuando se alcanza el pico de voltaje (t_1) en la figura 17.22, la corriente catódica disminuye a un valor francamente pequeño. Después de t_1 se invierte el potencial y finalmente se oxida el producto reducido cerca del electrodo dando lugar a una *onda anódica*. Por último, a medida que disminuye el producto reducido, de nuevo disminuye la corriente anódica a su valor inicial en el tiempo t_2.

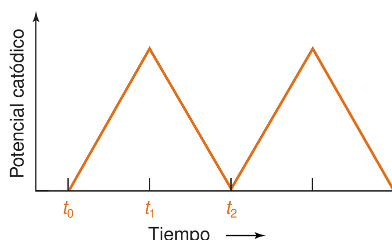


Figura 17.21 Forma de la onda para la voltametría cíclica. Los tiempos correspondientes están indicados en la figura 17.22.

La figura 17.22a muestra una reacción *reversible* que es suficientemente rápida para mantener concentraciones de equilibrio de reactivo y producto *en la superficie del electrodo*. Las corrientes de los picos anódico y catódico tienen la misma magnitud en un proceso reversible y se cumple

$$E_{pa} - E_{pc} = \frac{2{,}22\,RT}{nF} = \frac{57{,}0}{n}\,(\text{mV}) \qquad (\text{a } 25°\text{C}) \qquad \textbf{(17.16)}$$

donde E_{pa} y E_{pc} son los potenciales del pico de corriente anódica y catódica observados y n el número de electrones en la semirreacción. El potencial de onda media, $E_{1/2}$, es el punto medio entre los potenciales de los dos picos. En una reacción irreversible los picos catódi-

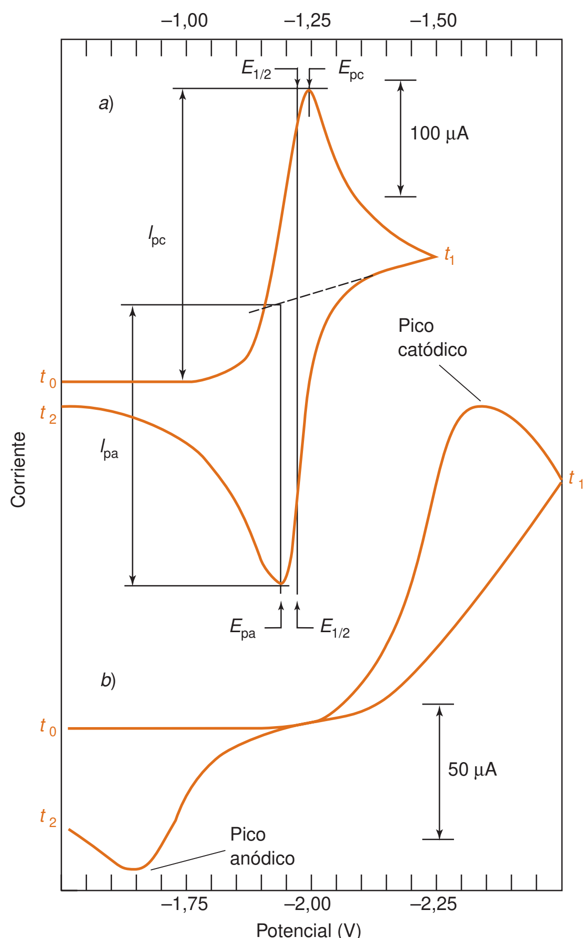
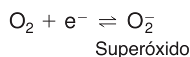


Figura 17.22 Voltamperogramas cíclicos de *a*) O_2 1 mM en acetonitrilo con electrolito $(C_2H_5)_4N^+ClO_4^-$ 0,10 M y *b*) 2-nitropropano 0,060 M en acetonitrilo con electrolito $(n.C_7H_{15})_4N^+ClO_4^-$ 0,10 M. La reacción en la curva *a* es



$$O_2 + e^- \rightleftharpoons \underset{\text{Superóxido}}{O_2^-}$$

Electrodo de trabajo: Hg; Electrodo de referencia: Ag | $AgNO_3$(aq) 0,001 M | $(C_2H_5)_4N^+ClO_4^-$ 0,10 M en acetonitrilo; velocidad de barrido = 100 V/s. I_{pa} es la corriente del pico anódico, e I_{pc} es la corriente del pico catódico. E_{pa} y E_{pc} son los potenciales a los cuales se observan estas corrientes. [De D. H. Evans, K. M. O'Connell, R. A. Petersen y M. J. Kelly, «Cyclic Voltammetry», *J. Chem. Ed.,* **1983**, *60*, 290.]

cos y anódicos están desplazados y más separados (figura 17.22b). En el límite de la irreversibilidad, cuando la oxidación es muy lenta, no se observa pico anódico.

En una reacción reversible, la corriente de pico (I_{pc}, amperios) del barrido directo del primer ciclo es proporcional a la concentración del analito y a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido:

$$I_{pc} = (2{,}69 \times 10^8)n^{3/2}ACD^{1/2}\nu^{1/2} \qquad \text{(a 25°C)} \tag{17.17}$$

donde n es el número de electrones de la semirreacción, A es el área del electrodo (m^2), C es la concentración (mol/litro), D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva (m^2/s), y n la velocidad de barrido (V/s). Cuanto mayor es la velocidad de barrido mayor es la corriente de pico mientras permanezca reversible la reacción. Si la especie electroactiva se adsorbe sobre el electrodo, la corriente de pico es proporcional a n y no a $\sqrt{\nu}$.

La voltametría cíclica se usa para caracterizar el comportamiento redox de compuestos como el C_{60} de la figura 17.23 y para dilucidar la cinética de reacciones en el electrodo.[29]

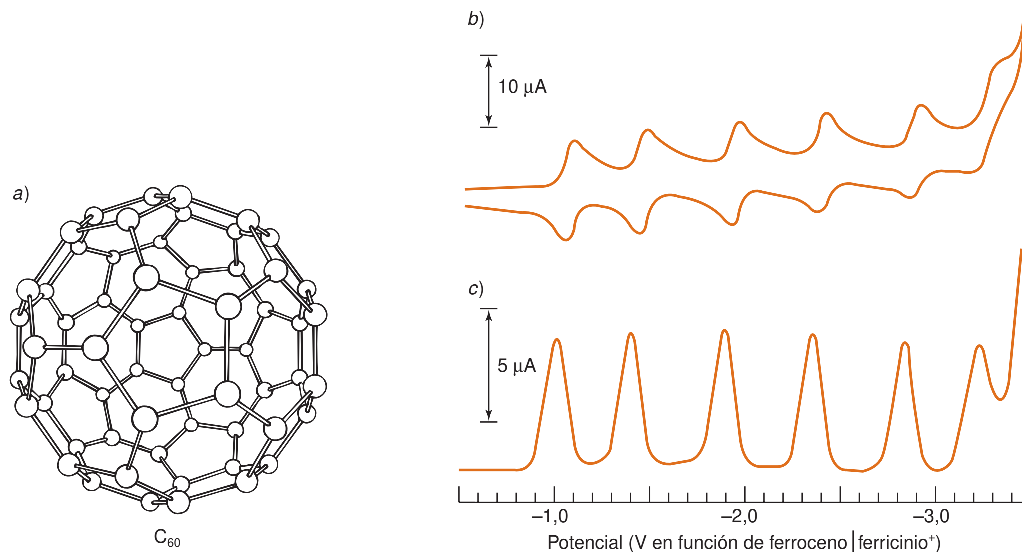


Figura 17.23 *a*) Estructura del C_{60} (buckminsterfullereno). *b*) Voltametría cíclica y *c*) polarograma de C_{60} 0,8 mM que muestra seis ondas de reducción a C_{60}^{-}, C_{60}^{2-}, . . . , C_{60}^{6-}. La disolución de acetonitrilo/tolueno estaba a −10 °C con $(n\text{-}C_4H_9)_4N^+PF_6^-$ como electrolito soporte. El electrodo de referencia contenía el par redox ferroceno/ferricinio+. El ferroceno es $(C_5H_5)_2Fe$ y el catión ferricinio $(C_5H_5)_2Fe^+$. La estructura del ferroceno se muestra en la reacción 17.2. [De Q. Xie, E. Pérez.Cordero y L. Echegoyen, «Electrochemical Detection of C_{60}^{6-} and C_{70}^{6-}», *J. Am. Chem. Soc.,* **1992**, *114*, 3978.]

Ultramicroelectrodos

Ventajas de los ultramicroelectrodos:

- Se adaptan a pequeños espacios.
- Útiles en medios no acuosos con resistencia eléctrica (debido a las pequeñas pérdidas óhmicas).
- Rápidos barridos de voltaje (gracias a la capacitancia de la pequeña doble capa).
- Permiten que sean estudiadas especies de muy corta vida.
- La sensibilidad se ve aumentada en varios órdenes de magnitud debido a la baja corriente de carga.

Los electrodos con una dimensión de trabajo menor de 25 μm se llama «ultramicroelectrodos».[30,31] El área de la superficie del electrodo es pequeña, y por tanto la corriente es débil. Con una corriente pequeña, la caída óhmica (= *IR*) en un medio muy resistivo es pequeña, lo que permite que los microelectrodos se puedan usar en medios no acuosos, que son malos conductores. La capacitancia eléctrica de la doble capa (recuadro 17.3) de un ultramicroelectrodo es muy pequeña. Pequeñas capacitancias originan pequeñas corrientes de carga de fondo en relación con la corriente faradaica de una reacción redox, disminuyendo el límite de detección hasta 3 órdenes de magnitud respecto de electrodos convencionales.[32] Además, una baja capacitancia permite que el potencial del electrodo pueda variar a velocidades de hasta 500 kV/s, permitiendo así estudiar especies de vida corta, con tiempos de vida tan pequeños como 1 μs.

Los electrodos con diámetros de ~1 μm se pueden introducir dentro de una célula viva.[33] La figura 17.24 muestra un electrodo de fibra de carbono de 1 μm de diámetro que tiene un recubrimiento polimérico aislante. El carbono se impurifica fácilmente por adsorción de las moléculas orgánicas que hay dentro de las células vivas, por lo que el carbono expuesto en la figura 17.24b está recubierto de una película fina de Pt-Au depositada electrolíticamente. El electrodo metalizado se limpia *in situ* (dentro de la célula durante el experimento) mediante un

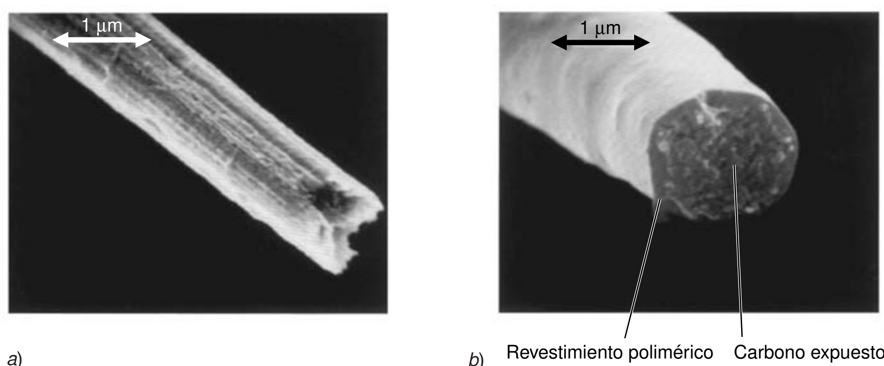


Figura 17.24 *a*) Microfotografía electrónica de barrido de una fibra de carbón que ha sido atacada para reducir su diámetro a ~1 μm por exposición a una llama. *b*) Fibra de carbón con un recubrimiento fino aislante formado por copolimerización electrolítica de fenol y 2-alilfenol. Una vez recubierta la punta de la fibra es la única superficie electroquímicamente activa. [Fotos con autorización de Andrew Ewing, Universidad Estatal de Pensilvania. De T. G. Strein y A. G. Ewing, «Characterization of Submicron-Sized Carbon Electrodes Insulated with a Phenol-Allylphenol Copolymer», *Anal. Chem.,* **1992**, *64*, 1368.]

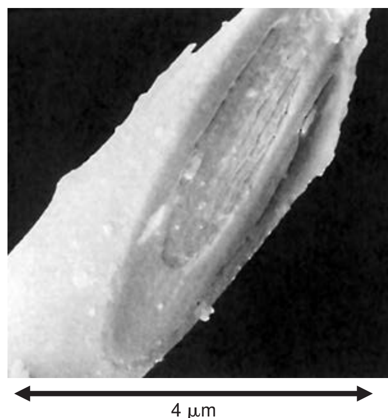
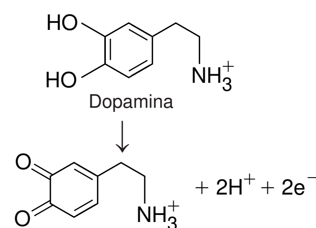


Figura 17.25 Microfotografía electrónica de la punta de un electrodo de fibra de carbón recubierta de Nafion. El carbón de dentro del electrodo tiene un diámetro de 10 μm. El Nafion permite que pasen los cationes, pero se opone al paso de los aniones. [Foto cortesía de R. M. Wightman. De R. M. Wightman, L. J. May y A. C. Michael, «Detection of Dopamine Dynamics in the Barin», *Anal. Chem.,* **1988**, *60*, 769A.]

impulso de voltaje anódico, que desorbe las especies unidas a la superficie y produce una capa de óxido sobre el metal, seguido de un impulso catódico para reducir el óxido.[34]

La figura 17.25 muestra un ultramicroelectrodo de fibra de carbono recubierto con una membrana de intercambiador catiónico llamado Nafion. Esta membrana, cuya estructura molecular se muestra en el problema 17.7, tiene cargas negativas fijas. Los cationes se difunden rápidamente a través de la membrana, pero los aniones son rechazados. Se puede usar el electrodo para medir el neurotransmisor catiónico dopamina en cerebro de rata.[35] El ascorbato cargado negativamente que de ordinario interfiere en el análisis de la dopamina no puede entrar en el Nafion. La respuesta a la dopamina es 1000 veces mayor que la respuesta a ascorbato de la misma concentración.



17.6 Valoración Karl Fischer de H_2O

Uno de los procedimientos más ampliamente utilizados en toda la Química Analítica es la **valoración de Karl Fischer**,[36,37] que puede medir el agua residual en disolventes purificados, alimentos, polímeros y numerosas otras sustancias. El compartimiento principal de la célula de valoración de la figura 17.26 contiene la disolución del ánodo más la muestra problema. El compartimiento más pequeño de la izquierda tiene un electrodo interno de Pt, sumergido en la disolución del cátodo, y un electrodo de Pt externo, sumergido en la disolución anódica del compartimiento principal. Los dos compartimientos están separados por una membrana permeable a iones. A la derecha del diagrama hay un par de electrodos de Pt que se usan para detectar el punto final.

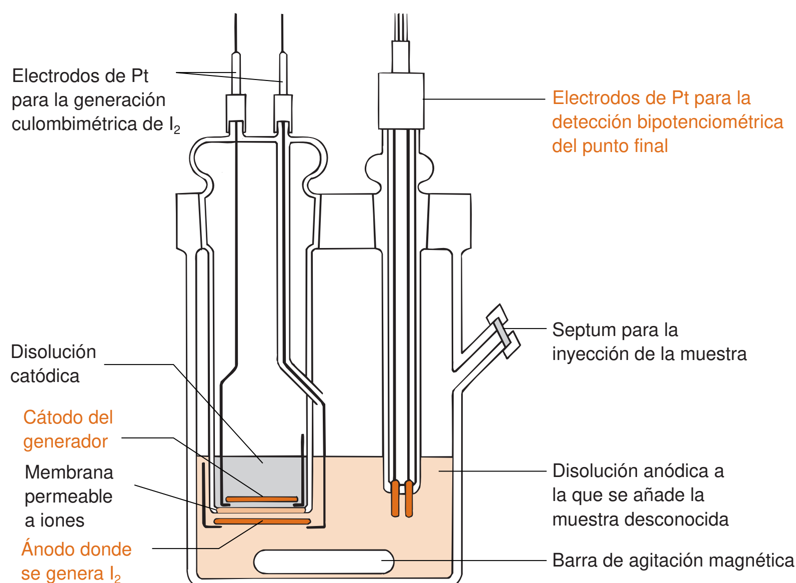
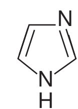
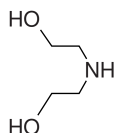


Figura 17.26 Aparato para la valoración culombimétrica de Karl Fischer.



Imidazol



Dietanolamina

La disolución anódica contiene un alcohol, una base, SO_2, I^- y posiblemente otro disolvente orgánico. Los alcoholes típicos son el metanol y el éter dietilenglicol monometílico. Las bases típicas son imidazol y dietanolamina. La mezcla de disolventes orgánicos puede consistir en cloroformo, metanol, tetracloruro de carbono, formamida y otros disolventes. Se tiende a evitar disolventes clorados por los riesgos que tienen para el medio ambiente. Cuando se analizan sustancias no polares como el aceite de un transformador, hay que añadir suficiente disolvente, por ejemplo cloroformo, para homogeneizar el medio de reacción. De lo contrario, la humedad atrapada en forma de emulsiones sería inaccesible. (Una *emulsión* es una fina suspensión de gotitas de una fase líquida en otro líquido.)

El ánodo en la parte inferior izquierda de la figura 17.26 genera I_2 por oxidación de I^-. En presencia de H_2O, tienen lugar reacciones estequiométricas entre el alcohol (ROH), la base (B), SO_2 y I_2:

El pH se mantiene entre 4 y 7. Por encima de pH 8 tienen lugar reacciones secundarias no estequiométricas. Por debajo de pH 3 la reacción es muy lenta.



$$B \cdot I_2 + B \cdot SO_2 + B + H_2O \rightarrow 2BH^+I^- + {}^+B{-}SO_3^- \quad \textbf{(17.18)}$$

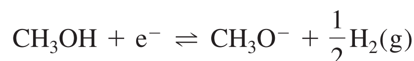


$$ {}^+B{-}SO_3^- + ROH \rightarrow BH^+ROSO_3^- \quad \textbf{(17.19)}$$

La reacción neta es una oxidación del SO_2 por I_2, con formación de un sulfato de alquilo como producto. Se consume un mol de I_2 por cada mol de H_2O que haya en el medio de reacción.

En un procedimiento típico, el compartimiento principal de la figura 17.26 se llena de disolución anódica y el generador culombimétrico se llena con disolución catódica, que puede contener reactivos reducibles en el cátodo. Circula corriente hasta que se consume toda la humedad que hay en el compartimiento principal, como indica el sistema de detección descrito antes. Se inyecta una muestra desconocida a través del difragma o «septum», y comienza a funcionar el culombímetro hasta que se consume la humedad inyectada. Dos moles de electrones corresponden a un mol de I_2 que a su vez corresponden a un mol de H_2O.

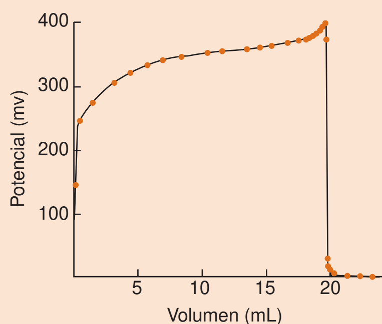
El modo más corriente de detectar el punto final de una valoración Karl Fischer es mediante una medida **bipotenciométrica.** El circuito del detector mantiene una *corriente constante* (normalmente de 5-10 mA) entre los dos electrodos detectores de la derecha de la figura 17.26, mientras se mide el voltaje necesario para mantener la corriente. Antes del punto de equivalencia, la disolución contiene I^-, pero poco I_2 (que se consume según la reacción 17.18 al mismo tiempo que se genera por el culombímetro). Para mantener una corriente de 10 mA, el potencial catódico debe ser suficientemente negativo para reducir el disolvente.



$$CH_3OH + e^- \rightleftharpoons CH_3O^- + \frac{1}{2}H_2(g)$$

Demostración 17.2 Conexiones Karl Fischer de un pHmetro

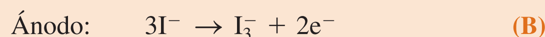
Algunos pHmetros tienen un par de conectores en la parte posterior que se designan como «K-F» o «Karl Fischer». Cuando se siguen las instrucciones del fabricante, se puede aplicar una corriente constante (de ordinario de unos 10 μA) a través de estos terminales. Para hacer una valoración bipotenciométrica, los electrodos de Pt se conectan a los conectores KF. Se pone el medidor en la escala de mV, que muestra el voltaje necesario para mantener la corriente constante entre los electrodos.



La figura muestra el resultado de una valoración bipotenciométrica de ácido ascórbico con I_3^-. El ácido ascórbico (146 mg) se disolvió en 200 mL de agua en un vaso de 400 mL. Se conectaron los dos electrodos de Pt a las salidas K-F del pHmetro y se colocaron a una distancia de unos 4 cm, en una disolución agitada magnéticamente. La disolución se valoró con I_3^- 0,04 M (preparado por disolución de 2,4 g de KI y 1,2 g de I_2 en 100 mL de agua), y se midió el voltaje después de cada adición. Antes del punto de equivalencia, todo el I_3^- se reduce a I^- por el ácido ascórbico en exceso. La reacción B puede ocurrir, pero no la reacción A. Se requiere un voltaje de alrededor de 300 mV para mantener una corriente constante de 10 μA (el par ascorbato/deshidroascorbato no reacciona en el electrodo de Pt, y no puede transportar corriente). Después del punto de equivalencia hay exceso de I_3^-, con lo que las dos reacciones, A y B, ocurren, y el voltaje cae precipitadamente.



$$\text{Cátodo:} \quad I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^- \quad \textbf{(A)}$$



$$\text{Ánodo:} \quad 3I^- \rightarrow I_3^- + 2e^- \quad \textbf{(B)}$$

En el punto de equivalencia aparece de repente exceso de I_2, y puede pasar corriente a un voltaje muy bajo gracias a las reacciones A y B de la demostración 17.2. La caída brusca de voltaje indica el punto final.

Los puntos finales en las valoraciones de Karl Fischer tienden a tener una cierta deriva, debido a reacciones químicas lentas y a la lenta entrada de agua en la célula procedente del aire. Algunos instrumentos miden la velocidad a la que debe generarse el I_2 para que se reproduzca el punto final, y comparan esta velocidad con la que se había medido antes de añadir la muestra. Otros instrumentos permiten fijar un tiempo de «persistencia de punto final», típicamente de 5 a 60 s, durante el cual el voltaje del detector debe mantenerse constante para fijar así el punto final.

Trabajando con cuidado con reactivos y equipos adecuados se obtienen resultados que sistemáticamente sobreestiman el contenido de agua de una muestra desconocida en 0,5%, para un intervalo de agua de 10 a 20 mg. La precisión de análisis replicados de 10-20 mg de agua es, aproximadamente, de 1 a 2%. Cantidades mayores de agua tienen mejor precisión y exactitud.

Términos importantes

Amalgama
Amperio
Amperometría
Análisis de redisolución
Análisis electrogravimétrico
Biosensor
Corriente de carga
Corriente de difusión
Corriente faradaica
Corriente residual
Culombimetría
Culombio
Despolarizador
Doble capa eléctrica
Electrodo auxiliar
Electrodo de Clark
Electrodo de disco rotatorio
Electrodo de gotas de mercurio
Electrodo de referencia
Electrodo de trabajo
Electrodo no polarizable
Electrodo polarizable
Electrolisis
Electrolisis a potencial controlado
Especie electroactiva
Mediador
Onda polarográfica
Polarización por concentración
Polarografía
Polarografía de muestreo de corriente.
Potencial de semionda
Potencial óhmico
Potenciostato
Sobrepotencial
Valoración bipotenciométrica
Valoración culombimétrica
Valoración de Karl Fischer
Voltametría
Voltametría cíclica
Voltametría de onda cuadrada
Voltamperograma

Resumen

En una electrolisis se fuerza a que tenga lugar una reacción química, haciendo pasar electricidad a través de la célula. Los moles de electrones que pasan a través de la célula son It/F, donde I es la corriente, t el tiempo y F la constante de Faraday. La magnitud del voltaje que debe aplicarse a una célula de electrolisis es $E = E(\text{cátodo}) - E(\text{ánodo}) - IR -$ sobrepotenciales.

1. Sobrepotencial es el voltaje necesario para superar la energía de activación de una reacción electródica. Se requiere un sobrepotencial mayor para producir una reacción a una velocidad mayor.
2. Potencial óhmico = (IR) es el voltaje necesario para superar la resistencia interna de la célula.
3. Polarización por concentración. Se presenta cuando la concentración de la especie electroactiva en las proximidades de un electrodo no es la misma que la concentración en el resto de la disolución. Si existe polarización por concentración, está incluida en los términos E(cátodo) y E(ánodo).

El sobrepotencial, potencial óhmico y polarización por concentración se oponen siempre a la reacción deseada, y requieren que se aplique un voltaje mayor en la electrolisis.

La electrolisis a potencial controlado se lleva a cabo en una célula de tres electrodos midiendo el potencial del electrodo de trabajo en relación con un electrodo de referencia por el que apenas pasa corriente. La corriente circula entre los electrodos de trabajo y el auxiliar.

En el análisis electrogravimétrico el analito se deposita electrolíticamente sobre un electrodo, cuyo aumento de masa se mide después. Cuando se trabaja con un voltaje constante entre los electrodos de trabajo y el auxiliar, en una célula de dos electrodos, la electrolisis no es muy selectiva, porque el potencial del electrodo de trabajo varía conforme transcurre la reacción.

En la culombimetría la cantidad de analito se determina midiendo los electrones necesarios para llevar a cabo una reacción química. Las valoraciones culombimétricas se hacen a corriente constante. El tiempo necesario para completar la reacción es una medida directa del número de electrones consumidos. La culombimetría a potencial controlado es más selectiva que la culombimetría a corriente constante, pero más lenta. La medida de los electrones consumidos en la reacción se realiza por integración electrónica de la corriente frente al tiempo.

En amperometría, la corriente que pasa por el electrodo de trabajo es proporcional a la concentración del analito. El medidor amperométrico de glucosa genera H_2O_2 por oxidación enzimática de la glucosa, y se mide el H_2O_2 por oxidación en un electrodo. Se puede emplear un mediador para intercambiar rápidamente electrones entre el electrodo y el analito.

La voltametría es un conjunto de métodos basados en la dependencia de la corriente respecto al potencial aplicado al electrodo de trabajo. La polarografía es una serie de técnicas voltamétricas que emplean como electrodo de trabajo un electrodo de gotas de mercurio. Este electrodo da resultados reproducibles, porque siempre se trabaja con superficies renovadas del electrodo. El Hg es especialmente útil en reducciones debido al alto sobrepotencial de la reducción del H^+ en la superficie del Hg, que impide la interferencia a

causa de la reducción de H^+. Normalmente las oxidaciones se estudian con otros electrodos, porque el Hg se oxida fácilmente. En análisis cuantitativo la corriente de difusión es proporcional a la concentración de analito, si existe una concentración suficiente de electrolito soporte. El potencial de semionda es característico de un analito determinado en un medio particular.

La polarografía de muestreo de corriente utiliza un perfil de voltaje de tipo escalera para medidas con sucesivas gotas estáticas de Hg. Esperando 1 s después de cada subida de voltaje, la corriente de carga es prácticamente 0, mientras que todavía existe una significativa corriente faradaica de la reacción redox.

La polarografía de onda cuadrada consigue un aumento de sensibilidad y una forma de pico derivado, aplicando una onda cuadrada superpuesta a una rampa de voltaje de tipo escalera. En cada impulso catódico se da una acumulación de analito a reducir en la superficie del electrodo. Durante el impulso anódico, el analito reducido se vuelve a oxidar. El polarograma es la diferencia de corrientes catódica y anódica. La polarografía de onda cuadrada permite medidas rápidas en tiempo real, que no son posibles con otros métodos electroquímicos.

La voltametría de redisolución es la forma de voltametría más sensible. En la polarografía de redisolución anódica, el analito se concentra en una gota de mercurio mediante reducción a un voltaje fijo durante un tiempo fijo. A continuación el voltaje se hace más positivo y se mide la corriente generada cuando se reoxida el analito. En la voltametría cíclica se aplica una onda de forma triangular y se observa sucesivamente el proceso catódico y anódico. Los microelectrodos se adaptan a pequeños espacios y las bajas corrientes que le son propias permiten que se puedan usar en medios no acuosos de cierta resistencia. Su pequeña capacitancia les confiere aumentos de sensibilidad gracias a las pequeñas corrientes de carga, y les permite barridos muy rápidos de voltaje, de modo que se pueden estudiar especies de muy corta vida.

La valoración Karl Fischer utiliza una culombimetría para generar un reactivo que reacciona con el agua. Cuando la detección del punto final se hace por bipotenciometría, se mide el voltaje necesario para mantener una corriente constante entre dos electrodos polarizables. Cuando aparece o desaparece un componente del par redox en el punto de equivalencia, el voltaje cambia bruscamente.

Ejercicios

17.A. Se somete a electrolisis una disolución de Na_2SO_4, utilizando un par de electrodos de Pt liso, con una corriente de 0,100 A y una densidad de corriente de 100 A/m^2. Los productos de la electrolisis son H_2(g) y O_2(g). Calcular el voltaje necesario que hay que aplicar, si la resistencia de la célula es 2,00 W y no hay polarización por concentración. Suponer que tanto el H_2(g) como el O_2(g) se producen a 1,00 bar. ¿Cuál sería la respuesta si se sustituyera los electrodos de platino por electrodos de oro?

17.B. ***a)*** ¿A qué potencial catódico (respecto a S.C.E.) empezará a formarse el depósito de Sb(s) a partir de una disolución de SbO^+ 0,010 M a pH 0,00? Expresar este potencial frente a S.H.E. y frente a Ag | AgCl.



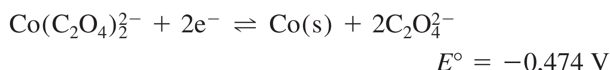
$$SbO^+ + 2H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Sb(s) + H_2O \qquad E° = 0{,}208\ V$$

b) ¿Qué porcentaje de Cu^{2+} 0,10 M podría reducirse electrolíticamente a Cu(s), antes de que lo hiciese el SbO^+ 0,010 0 M presente en la misma disolución a pH 0,0?

17.C. Calcular el potencial catódico (respecto a S.C.E.) necesario para reducir la concentración de Co(II) a 1,0 μM, en cada una de las siguientes disoluciones. El producto de la reacción en los dos casos es Co*(s)*.

a) La disolución contiene $HClO_4$ 0,10 M.

b) La disolución contiene $C_2O_4^{2-}$ 0,10 M.

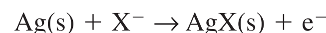


$$Co(C_2O_4)_2^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Co(s) + 2C_2O_4^{2-} \qquad E° = -0{,}474\ V$$

Esta cuestión pregunta a qué potencial $[Co(C_2O_4)_2^{2-}]$ será igual a 1 μM.

c) La disolución contiene EDTA 0,10 M a pH 7,00.

17.D. Se pueden determinar por electrogravimetría los iones que reaccionan con Ag^+, depositándolos en un ánodo de trabajo de plata:



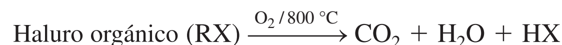
$$Ag(s) + X^- \rightarrow AgX(s) + e^-$$

a) ¿Cuál será la masa final de un ánodo de plata, que se ha usado en la electrolisis de 75,00 mL de KSCN 0,023 80 M, si su masa inicial es 12,463 8 g?

b) ¿A qué voltaje de la célula de electrolisis se depositará AgBr (s) de una disolución de Br^- 0,10 M? (Suponer despreciable la corriente, de modo que no existe potencial óhmico, polarización por concentración o sobrepotencial.)

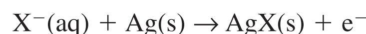
c) ¿Es teóricamente posible separar el 99,99% de KI 0,10 M de KBr 0,10 M en una electrolisis a potencial controlado?

17.E. El cloro se ha usado durante décadas para desinfectar el agua potable. Un efecto secundario no deseable de este tratamiento es la reacción del cloro con impurezas orgánicas, que crean compuestos organoclorados, algunos de los cuales podrían ser tóxicos. A las empresas que suministran agua se les exige frecuentemente la determinación de haluro orgánico total (designado como TOX). Un procedimiento estándar para medir TOX es pasar el agua a través de carbón activo, que adsorbe los compuestos orgánicos. A continuación se quema el carbón liberando haluros de hidrógeno.



$$\text{Haluro orgánico (RX)} \xrightarrow{O_2\,/\,800\ °C} CO_2 + H_2O + HX$$

El HX se absorbe en una disolución acuosa, y se mide por valoración culombimétrica automática con un ánodo de plata:



$$X^-(aq) + Ag(s) \rightarrow AgX(s) + e^-$$

Al analizar 1,00 L de agua potable se consumió una corriente de 4,23 mA durante 387 segundos. Un blanco, preparado oxidando carbón, necesitó 6 segundos con esa misma corriente. Expresar el TOX del agua potable en mmoles de halógeno/L. Si todo el halógeno es cloro, expresar el TOX como μg de Cl/mL.

17.F. Se usa Cd^{2+} como patrón interno en la determinación de Pb por polarografía de onda cuadrada. El Cd^{2+} da una onda de reducción a $-0{,}60$ ($\pm 0{,}02$) V, y el Pb^{2+} da una onda de reducción a $-0{,}40$ ($\pm 0{,}02$) V. Ante todo se verificó que la relación de alturas de picos es proporcional a la relación de concentraciones en todo el intervalo usado en el análisis. En la tabla que sigue se dan los resultados de mezclas conocidas y desconocidas.

Analito	Concentración (M)	Corriente (μA)
conocido		
Cd^{2+}	$3{,}23\ (\pm 0{,}01) \times 10^{-5}$	1,64 (±0,03)
Pb^{2+}	$4{,}18\ (\pm 0{,}01) \times 10^{-5}$	1,58 (±0,03)
desconocido + patrón interno		
Cd^{2+}	?	2,00 (±0,03)
Pb^{2+}	?	3,00 (±0,03)

La muestra desconocida se preparó mezclando 25,00 (±0,05) mL de muestra problema (que contenía sólo Pb^{2+}) y 10,00 (±0,05) mL de Cd^{2+} $3{,}23\ (\pm 0{,}01) \times 10^{-4}$ M, diluyendo a 50,00 (±0,05) mL.

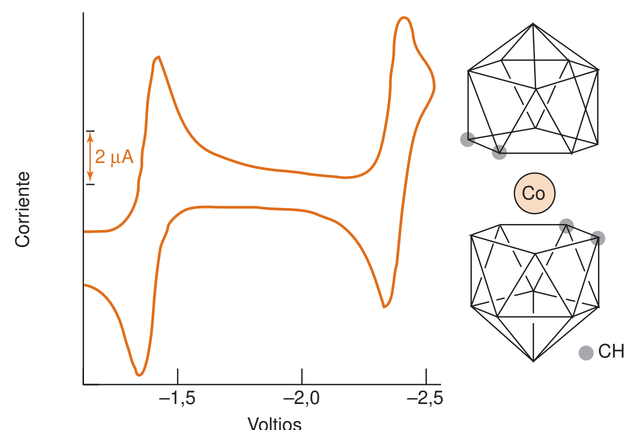
a) Prescindiendo de las incertidumbres, hallar la concentración del Pb^{2+} en la muestra sin diluir.

b) Hallar la incertidumbre absoluta de la respuesta dada a ***a***.

17.G. Considerar el voltamperograma del compuesto de Co^{3+} $Co(B_9C_2H_{11})_2^-$ que aparece en la figura y sugerir una reacción química que explique cada onda. ¿Son reversibles las reacciones? ¿Cuántos electrones intervienen en cada paso? Esbozar los polarogramas de corriente continua y diferencial de impulsos que se pueden esperar de este compuesto (ver la figura adjunta).

$E_{1/2}$ (V en función de SCE)	I_{pa} / I_{pc}	$E_{pa} - E_{pc}$ (mV)
−1,38	1,01	60
−2,38	1,00	60

Datos volumétricos de $Co(B_9C_2H_{11})_2^-$.



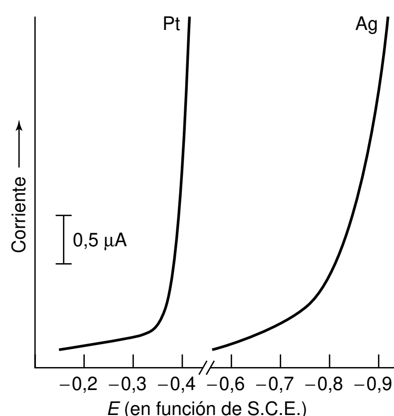
Voltamperograma cíclico del $Co(B_9C_2H_{11})_2^-$. [W. E. GEIGER, JR., W. L. BOWDEN y N. EL MURR, «An Electrochemical Study of the Protonation Site of the Cobaltocene Anion and of Cyclopentadienylcobalt(I) Dicarbollides», *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 2358.]

17.H. En una determinación culombimétrica Karl Fischer de agua, 25,00 mL de metanol puro «seco» necesitaron 4,23 C para generar el I_2 necesario para reaccionar con el H_2O residual del metanol. Una suspensión de 0,847 6 g de un material polimérico finamente dividido en 25,00 mL del mismo metanol «seco» necesitó 63,16 C. Hallar el porcentaje de H_2O en el polímero.

Problemas

Fundamentos de electrolisis

17.1. La figura adjunta muestra el comportamiento de cátodos de Pt y Ag, cuando tiene lugar en ellos la reducción de H_3O^+ a $H_2(g)$. Explicar por qué las dos curvas no son superponibles.



Corriente frente a Voltaje para electrodos de Pt y Ag usando una disolución acuosa de H_2SO_4, libre de O_2 ajustada a pH 3,2. [De D. MARÍN, F. MENDICUTI y C. TEIJEIRO, «An Electrochemistry Experiment: Hydrogen Evolution Reaction on Different Electrodes», *J. Chem. Ed.*, **1994**, *71*, A277.]

17.2. ¿Cuántas horas se necesitan para que pasen 0,100 moles de electrones a través de un circuito, si la corriente es de 1,00 A?

17.3. La variación de energía libre estándar de formación de $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ a partir de $H_2O(l)$ es $\Delta G° = +237{,}19$ kJ.

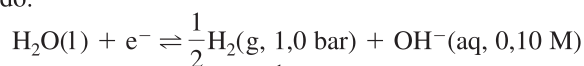
Cátodo: $2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) + 2OH^-$

Ánodo: $H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+ + 2e^-$

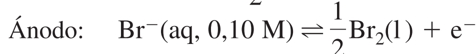
Calcular el voltaje estándar ($E°$) necesario para descomponer el agua en sus elementos por electrolisis. ¿Qué significa en esta cuestión la palabra *estándar*?

17.4. Dadas las siguientes reacciones de electrolisis:

Cátodo:



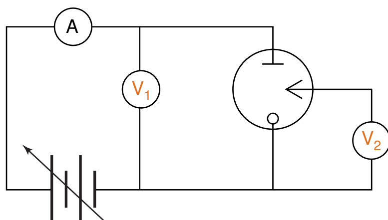
$$H_2O(l) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2(g,\ 1{,}0\ bar) + OH^-(aq,\ 0{,}10\ M)$$



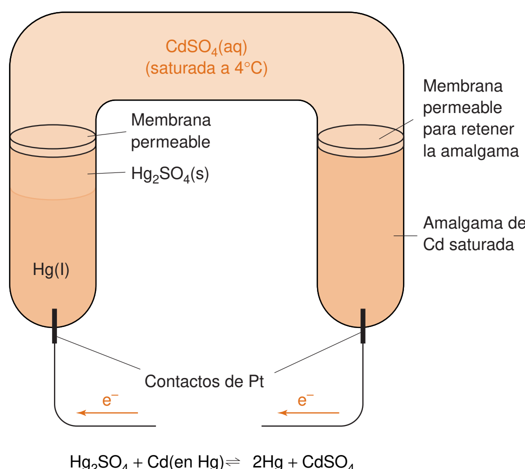
$$\text{Ánodo:}\quad Br^-(aq,\ 0{,}10\ M) \rightleftharpoons \frac{1}{2}Br_2(l) + e^-$$

a) Calcular el voltaje necesario para producir la reacción neta, si la corriente es despreciable.
b) Suponiendo que la célula tiene una resistencia de 2,0 Ω y que pasa una corriente de 100 mA, ¿qué voltaje se necesita para vencer la resistencia de la célula? Se trata del potencial óhmico.
c) Suponiendo que la reacción anódica tiene un sobrepotencial (energía de activación) de 0,20 V, y que el sobrepotencial catódico es de 0,40 V ¿qué voltaje se necesita para vencer los efectos combinados con los de ***a*** y ***b***?
d) Supongamos que tiene lugar polarización por concentración. La concentración de OH^- en la superficie del cátodo aumenta a 1,0 M, y la concentración de Br^- en la superficie del ánodo disminuye a 0,10 M. ¿Qué voltaje se necesita para vencer estos efectos combinados con los de ***b*** y ***c***?

17.5. ¿Qué voltaje, V_1 o V_2, del diagrama es constante en una electrolisis a potencial controlado?



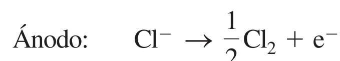
17.6. La pila Weston que se muestra aquí es un patrón de voltaje muy estable que antes se usaba para ajustar potenciómetros. (El potenciómetro compara un voltaje desconocido con el del estándar. A diferencia de las condiciones de este problema, apenas se puede sacar corriente de la pila si ésta tiene que ser un patrón de voltaje exacto.)



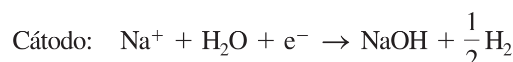
Una pila Weston saturada que contiene un exceso de $CdSO_4(s)$ es un patrón de voltaje más preciso que el de una celda no saturada; pero la pila saturada es más sensible a las variaciones de temperatura y a golpes mecánicos, y no se puede incorporar fácilmente a equipos portátiles.

a) ¿Qué trabajo (J) debe hacer una pila Weston si el voltaje es 1,02 V y se deposita 1,00 mL de Hg (densidad = 13,53 g/mL)?
b) Si la pila hace pasar una corriente a través de un resistor de 100 Ω que disipa calor a una velocidad de 0,209 J/min, ¿cuántos gramos de Cd se oxidan por hora? (Esta parte del problema no es coherente con ***a***. El voltaje ya no es 1,02 V.)

17.7. El proceso cloro-álcali,[38] mediante el cual se produce Cl_2 y NaOH por electrolisis de agua del mar, es el proceso más importante de electrolisis, después del de producción de Al.

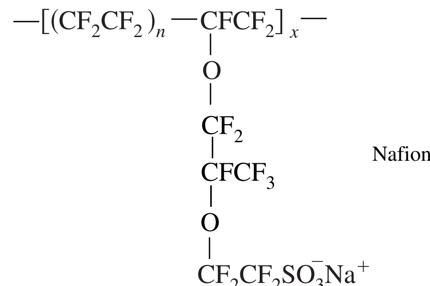


$$\text{Ánodo:}\quad Cl^- \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + e^-$$



$$\text{Cátodo:}\quad Na^+ + H_2O + e^- \rightarrow NaOH + \frac{1}{2}H_2$$

La membrana semipermeable de Nafion, usada para separar los compartimientos anódico y catódico, es resistente al ataque químico. Sus muchas cadenas laterales aniónicas permiten el paso de Na^+, pero no la de aniones. El compartimiento catódico se llena con agua pura y el compartimiento anódico contiene agua de mar, de la que se ha eliminado Ca^{2+} y Mg^{2+}. Explicar cómo permite la membrana que se forme NaOH libre de NaCl.



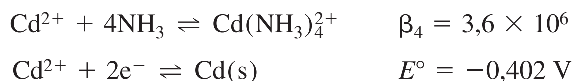
Análisis electrogravimétrico

17.8. Una muestra de 0,326 8 g que contiene lactato de plomo (MF 385,3), más un material inerte, se electroliza produciendo 0,111 1 g de PbO_2 (MF 239,2). ¿Se depositará PbO_2 en el ánodo o en el cátodo? Hallar el porcentaje de lactato de plomo en la muestra.

17.9. Se somete a electrolisis una disolución de Sn^{2+}, mediante la cual el Sn^{2+} se reduce a Sn(s). Calcular el potencial catódico (frente a S.H.E.) necesario para reducir la concentración de Sn^{2+} a $1{,}0 \times 10^{-8}$ M, si no se produce polarización por concentración. ¿Cuál sería el potencial frente a S.C.E., en lugar de frente a S.H.E.? ¿Sería más positivo o más negativo el potencial si hubiese polarización por concentración?

17.10. ¿Qué potencial catódico (frente a S.H.E.) se necesita para reducir el 99,99% del Cd(II) de una disolución que contiene Cd(II) 0,10 M en amoniaco 1,0 M, si es despreciable el paso de corriente?

Suponer las reacciones siguientes, y que prácticamente todo el Cd(II) se encuentra en la forma de $Cd(NH_3)_4^{2+}$.



$$Cd^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cd(NH_3)_4^{2+} \qquad \beta_4 = 3,6 \times 10^6$$
$$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s) \qquad E^\circ = -0,402 \text{ V}$$

Culombimetría

17.11. Explicar cómo funciona el detector amperométrico de punto final de la figura 17.8.

17.12. ¿Qué es lo que hace un mediador?

17.13. La sensibilidad de un culombímetro viene dada por la cantidad mínima de corriente que puede suministrar en un tiempo mínimo. Suponer que puede suministrar 5 mA en 0,1 segundos.

a) ¿Cuántos moles de electrones suministra una corriente de 5 mA durante 0,1 segundos?

b) ¿Cuántos mililitros de una disolución 0,01 mM de un agente reductor de dos electrones se requieren para suministrar el mismo número de electrones?

17.14. La valoración de la figura 17.8 necesitó una corriente de 5,32 mA durante 964 segundos para completar la reacción de una alícuota de 5,00 mL de una disolución problema de ciclohexeno.

a) ¿Cuántos moles de electrones pasaron por la célula?

b) ¿Cuántos moles de ciclohexeno reaccionaron?

c) ¿Cuál era la molaridad del ciclohexeno en la muestra problema?

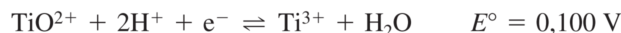
17.15. El $H_2S(aq)$ se puede analizar por valoración con I_2 generado culombimétricamente.



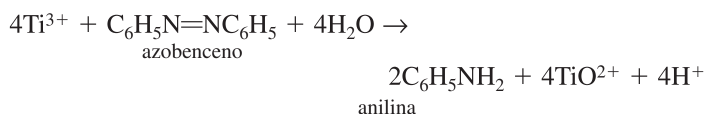
$$H_2S + I_2 \rightarrow S(s) + 2H^+ + 2I^-$$

Se añaden 4 g de KI a 50,00 mL de muestra. La electrolisis necesitó una corriente de 52,6 mA durante 812 segundos. Calcular la concentración de H_2S (μg/mL) en la muestra.

17.16. Se tiene que generar Ti^{3+} en una disolución de $HClO_4$ 0,10 M para la reducción culombimétrica de azobenceno



$$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O \qquad E^\circ = 0,100 \text{ V}$$



$$4Ti^{3+} + \underset{\text{azobenceno}}{C_6H_5N{=}NC_6H_5} + 4H_2O \rightarrow \underset{\text{anilina}}{2C_6H_5NH_2} + 4TiO^{2+} + 4H^+$$

En el contraelectrodo se oxida agua liberándose O_2 a una presión de 0,20 bar. Los dos electrodos son de Pt liso, con un área superficial total de 1,00 cm². La velocidad de reducción del azobenceno es de 25,9 nmoles/segundo y la resistencia de la disolución entre los electrodos generadores es de 52,4 Ω.

a) Calcular la densidad de corriente (A/m²) en la superficie del electrodo. Usar la tabla 17.1 para estimar el sobrepotencial en la liberación de O_2.

b) Calcular el potencial catódico (frente a S.H.E.) suponiendo que $[TiO_2{}^+]_{superficie} = [Ti^{2+}]_{disolución} = 0,050$ M y $[Ti^{3+}] = 0,10$ M.

c) Calcular el potencial anódico (frente a S.H.E.).

d) ¿Qué potencial se debe aplicar?

17.17. En una medida extremadamente precisa hecha de la constante de Faraday, se oxidó un ánodo de plata pura a Ag^+ con una corriente constante de 0,203 639 0 (±0,000 000 4) A durante 18 000,075 (±0,010) segundos, ocasionando una pérdida de masa del ánodo de 4,097 900 (±0,000 003) g. Sabiendo que la masa atómica de la plata es 107,868 2 (±0,000 2), hallar el valor de la constante de Faraday y su incertidumbre.

Amperometría

17.18. ¿Qué es un electrodo de Clark y cómo funciona?

17.19. ***a***) ¿Cómo funciona un medidor de glucosa?

b) ¿Por qué es ventajoso un mediador en un medidor de glucosa?

17.20. En un electrodo de disco rotatorio que trabaja a un potencial suficientemente grande, la velocidad de reacción redox está regida por la velocidad a la que el analito puede difundir hacia el electrodo a través de la capa de difusión (figura 17.12b). El grosor de la capa de difusión vale

$$\delta = 1,61D^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2}$$

donde D es el coeficiente de difusión del reactivo (m²/s), ν es la viscosidad cinemática (= viscosidad / densidad = m²/s) y ω es la velocidad de rotación (radianes/s) del electrodo. La densidad de corriente (A/m²) es

$$\text{Densidad de corriente} = 0,62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C_0$$

donde n es el número de electrones de la semirreacción, F es la constante de Faraday y C_0 es la concentración de la especie electroactiva en el seno de la disolución (mol/m³, no mol/L). Consideremos la oxidación de $Fe(CN)_6^{4-}$ de una disolución $K_3Fe(CN)_6$ 10,0 mM + $K_4Fe(CN)_6$ 50 mM a + 0,90 V (frente a S.C.E.) a una velocidad de rotación de $2,00 \times 10^3$ revoluciones por minuto.[17] El coeficiente de difusión del $Fe(CN)_6^{4-}$ es $2,5 \times 10^{-9}$ m²/s y la viscosidad cinemática $1,1 \times 10^{-6}$ m²/s. Calcular el espesor de la capa de difusión y la densidad de corriente. Si los cálculos son cuidadosos, la densidad de corriente debe aproximarse al valor de la figura 17.13b.

Voltametría

17.21. Se reduce Cu^{2+} presente en una disolución NH_3 1 M/NH_4Cl 1 M, a Cu^+ a un potencial próximo a −0,3 (frente a S.C.E.), y el Cu^+ se reduce a Cu(*en Hg*) a un potencial próximo a −0,6 V.

a) Esbozar un polarograma cualitativo de muestreo de corriente de una disolución de Cu^+.

b) Esbozar un polarograma de una disolución de Cu^{2+}.

c) Suponiendo que se usa Pt en lugar de Hg como electrodo de trabajo, ¿qué potencial de reducción se espera que cambie, si es que cambia alguno?

17.22. ***a***) Explicar la diferencia entre corriente de carga y corriente faradaica.

b) ¿Qué finalidad tiene esperar 1 s después del impulso de voltaje antes de medir la corriente, en polarografía de muestreo de corriente?

c) ¿Por qué es más sensible la voltametría de onda cuadrada que la voltametría de muestreo de corriente?

17.23. Supongamos que la corriente de difusión en un polarograma de reducción del Cd^{2+} en un electrodo de Hg es de 14 mA. Si la disolución contiene 25 mL de Cd^{2+} 0,50 mM, ¿qué porcentaje de Cd^{2+} se reduce durante los 3,4 minutos necesarios para hacer un barrido desde −0,6 hasta 1,2 V?

17.24. El medicamento Librium da una onda polarográfica con $E_{1/2} = -0{,}265$ V (frente a S.C.E.) en H_2SO_4 0,05 M. Una muestra de 50,0 mL que contiene Librium dio una altura de onda de 0,37 μA. Cuando se añadieron 2,00 mL de Librium 3 mM en H_2SO_4 0,05 M a la muestra, la altura de la onda aumentó a 0,80 μA. Hallar la molaridad de Librium en la muestra.

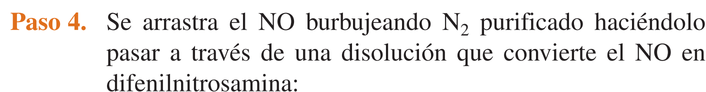
17.25. El contenido en nitrito (NO_2^-) y en nitrato (NO_3^-) en alimentos se puede medir mediante el siguiente procedimiento.[39]

Paso 1. 10 g de muestra de alimento se mezclan con 82 mL de NaOH 0,07 M, se pasan a un matraz volumétrico de 200 mL, y se calienta en baño María durante 1 h. A continuación se añaden 10 mL de $ZnSO_4$ 0,42 M; y después de calentar 10 minutos más, se enfría la mezcla y se diluye a 200 mL.

Paso 2. Una vez se posan los sólidos se mezcla una alícuota de la disolución sobrenadante con 200 mg de carbón para eliminar solutos orgánicos y se filtra.

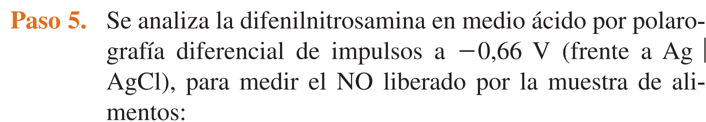
Paso 3. 5,00 mL de la disolución filtrada se colocan en un tubo de ensayo que contiene 5 mL de H_2SO_4 9 M y 150 mL de NaBr 85% p, que reaccionan con el nitrito, pero no con el nitrato:

$$HNO_2 + Br^- \rightarrow NO(g) + Br_2$$



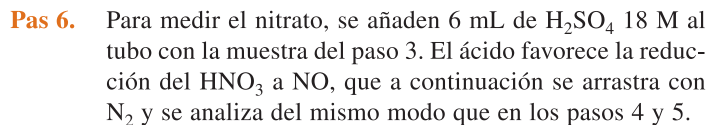
Paso 4. Se arrastra el NO burbujeando N_2 purificado haciéndolo pasar a través de una disolución que convierte el NO en difenilnitrosamina:

$$\underset{\text{difenilamina}}{NO + (C_6H_5)_2NH} \xrightarrow{H^+ \text{ y catalizador}} \underset{\text{difenilnitrosamina}}{(C_6H_5)_2N{-}N{=}O}$$



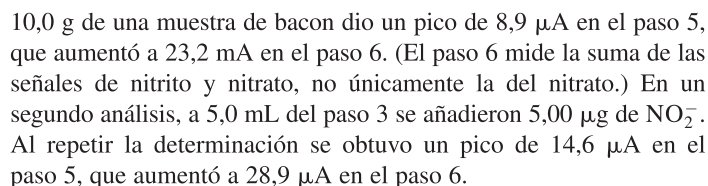
Paso 5. Se analiza la difenilnitrosamina en medio ácido por polarografía diferencial de impulsos a −0,66 V (frente a Ag | AgCl), para medir el NO liberado por la muestra de alimentos:

$$(C_6H_5)_2N{-}N{=}OH^+ + 4H^+ + 4e^- \rightarrow (C_6H_5)_2N{-}NH_3^+ + H_2O$$



Pas 6. Para medir el nitrato, se añaden 6 mL de H_2SO_4 18 M al tubo con la muestra del paso 3. El ácido favorece la reducción del HNO_3 a NO, que a continuación se arrastra con N_2 y se analiza del mismo modo que en los pasos 4 y 5.

$$HNO_3 + Br^- \xrightarrow{\text{ácido fuerte}} NO(g) + Br_2$$



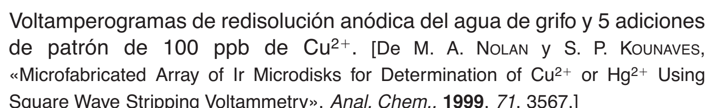
10,0 g de una muestra de bacon dio un pico de 8,9 μA en el paso 5, que aumentó a 23,2 mA en el paso 6. (El paso 6 mide la suma de las señales de nitrito y nitrato, no únicamente la del nitrato.) En un segundo análisis, a 5,0 mL del paso 3 se añadieron 5,00 μg de NO_2^-. Al repetir la determinación se obtuvo un pico de 14,6 μA en el paso 5, que aumentó a 28,9 μA en el paso 6.

a) Hallar el contenido de nitrito en el bacon expresado en μg/g.
b) Basándose en la relación de señales de nitrato a nitrito en el primer análisis, hallar los microgramos de nitrato por gramo de bacon.

17.26. Explicar qué se hace en la voltametría por redisolución anódica. ¿Por qué la voltametría de redisolución es la técnica polarográfica más sensible?

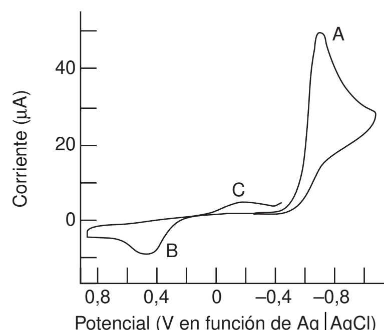
17.27. La figura adjunta muestra una serie de adiciones de patrón de Cu^{2+} a una muestra de agua de grifo acidificada medida por voltametría de redisolución anódica en un electrodo sólido de iridio. La muestra desconocida y todas las adiciones de patrón se llevaron al mismo volumen final.

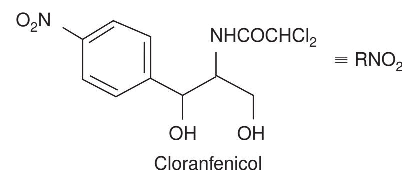
a) ¿Qué reacción química ocurre durante la fase de concentración del análisis?
b) ¿Qué reacción química tiene lugar durante la fase de disolución del análisis?
c) Hallar la concentración de Cu en el agua de grifo.



Voltamperogramas de redisolución anódica del agua de grifo y 5 adiciones de patrón de 100 ppb de Cu^{2+}. [De M. A. NOLAN y S. P. KOUNAVES, «Microfabricated Array of Ir Microdisks for Determination of Cu^{2+} or Hg^{2+} Using Square Wave Stripping Voltammetry», *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 3567.]

17.28. El voltamperograma cíclico del antibiótico cloranfenicol (abreviadamente RNO_2) es el que se muestra. El barrido se hace a partir de 0 V y hacia voltajes negativos. La primera onda catódica, A, corresponde a la reacción $RNO_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow RNHOH + H_2O$. Explicar qué ocurre en los picos B y C usando la reacción $RNO + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons RNHOH$. ¿Por qué no se ve el pico C en el primer barrido?





Voltamperograma cíclico de cloranfenicol $3{,}7 \times 10^{-4}$ M en tampón acetato 0,1 M, pH 4,62. El voltaje del electrodo de trabajo de pasta de carbón se modificó a 350 mV/s. [Tomado de P. T. KISSINGER y W. R. HEINEMAN, «Cyclic Voltammetry», *J. Chem. Ed.,* **1983**, *60*, 702.]

17.29. En la tabla se presenta la corriente de (I_p) y la velocidad de barrido (v) de la voltametría cíclica ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$) de un derivado del ferroceno soluble en agua en NaCl 0,1 M.[40]

Velocidad de barrido (V/s)	Corriente de pico anódico (μA)
0,019 2	2,18
0,048 9	3,46
0,075 1	4,17
0,125	5,66
0,175	6,54
0,251	7,55

Si la representación de I_p frente a $\sqrt{v}$ da una línea recta, la reacción está controlada por difusión. Preparar un gráfico semejante y usarlo para encontrar el coeficiente de difusión del reactivo para esta oxidación monoelectrónica. El área del electrodo de trabajo es 0,020 1 cm^2 y la concentración del reactivo 1,00 mM.

17.30. ¿Qué ventajas tiene usar un microelectrodo en medidas voltamétricas?

17.31. ¿Para qué se utiliza la membrana de Nafion en la figura 17.25?

Valoración Karl Fischer

17.32. Escribir las reacciones que muestren que en una valoración Karl Fischer se consume un mol de I_2 por cada mol de H_2O.

17.33. Explicar cómo se detecta el punto final en la valoración de Karl Fischer de la figura 17.26.

Prácticas de laboratorio

D. LOWINSOHN y M. BERTOTTI, «Coulometric Titrations in Wine Samples: Determination of S(IV) and the Formation of Adducts», *J. Chem. Ed.*, **2002**, *79*, 103.

T. J. MELTON, «Modification of a Lactase Experiment by Use of Commercial Test Strips», *J. Chem. Ed.*, **2001**, *78*, 1243.

P. A. MABROUK y K. CASTRIOTTA, «Moisture Analysis in Lotion by Karl Fischer Coulometry», *J. Chem. Ed.*, **2001**, *78*, 1385.

J. M. D. RODRÍGUEZ, J. A. H. MELIÁN y J. P. PEÑA, «Determination of the Real Surface Area of Pt Electrodes by Hydrogen Adsorption Using Cyclic Voltammetry», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 1195.

H. E. TOMA, K. ARAKI y S. DOVIDAUSKAS, «A Cyclic Voltammetry Experiment Illustrating Redox Potentials, Equilibrium Constants, and Substitution Reactions in Coordination Chemistry», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 1351.

E. HOWARD y J. CASSIDY, «Analysis with Microelectrodes Using Microsoft Excel Solver», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 409.

P. L. EDMISTON y T. R. WILLIAMS, «An Analytical Laboratory Experiment in Error Analysis: Repeated Determination of Glucose Using Commercial Glucometers», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 377.

R. JOHN y D. LORD, «Determination of Anionic Surfactants Using Atomic Absorption Spectrometry and Anodic Stripping Voltammetry», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 1256.

O. A. SADIK, S. BRENDA, P. JOASIL y J. LORD, «Electropolymerized Conducting Polymers as Glucose Sensors», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 967.

M. SITUMORANG, M. T. B. LEE, K. WITZEMAN y W. R. HEINEMAN, «Liquid Chromatography with Electrochemical Detection (LC.EC): An Experiment Using 4.Aminophenol», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 1035.

A. LÖTZ, «A Variety of Electrochemical Methods in a Coulometric Titration Experiment», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 775.

T. GOSCINSKA, «Laboratory.Made Electrochemical Sensors for Adsorptive Stripping Voltammetry», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 1038.

L. SIPOS, «Inhibition of Sulfite Oxidation by Phenols: Screening Antioxidant Behavior with a Clark Oxygen Sensor», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 1603.

M. M. WALCZAK, D. A. DRYER, D. D. JACOBSON, M. G. FOSS y N. T. FLYNN, «pH.Dependent Redox Couple: Illustrating the Nernst Equation Using Cyclic Voltammetry», *J. Chem. Ed.*, **1997**, *74*, 1195.

J. A. HERRERA-MELIÁN, J. M. DOÑA-RODRIGUEZ, J. HERNÁNDEZ-BRITO y J. PÉREZ-PEÑA, «Voltammetric Determination of Ni and Co in Water Samples», *J. Chem. Ed.*, **1997**, *74*, 1444.

J. WANG y C. MACCÀ, «Use of Blood.Glucose Test Strips for Introducing Enzyme Electrodes and Modern Biosensors», *J. Chem. Ed.*, **1996**, *73*, 797.

P. García-Armada, José Losada y S. de Vicente-Pérez, «Cation Analysis Scheme by Differential Pulse Polarography», *J. Chem. Ed*., **1996**, *73*, 544.

J. Swim, E. Earps, L. M. Reed y D. Paul, «Constant.Current Coulometric Titration of Hydrochloric Acid», *J. Chem. Ed*., **1996**, *73*, 679.

R. Gostowski, «Teaching Analytical Instrument Design with LabVIEW», *J. Chem. Ed*., **1996**, *73*, 1103.

C. W. K. Chow, D. E. Davey, M. R. Haskard, D. E. Mulcahy y T. C. W. Yeow, «Potentiometric Stripping Analysis», *J. Chem. Ed*., **1994**, *71*, 71.

G. E. Kalbus y V. T. Lieu, «Dietary Fat and Health: An Experiment on the Determination of Iodine Number of Fats and Oils by Coulometric Titration», *J. Chem. Ed*., **1991**, *68*, 64.

J. L. Town, F. MacLaren y H. D. Dewald, «Rotating Disk Voltammetry Experiment», *J. Chem. Ed*., **1991**, *68*, 352.

P. Lanza, «Multiple Analysis by Differential Pulse Polarography», *J. Chem. Ed*., **1990**, *67*, 704.

D. Martin y F. Mendicuti, «Polarographic Determination of Composition and Thermodynamic Stability Constant of a Complex Metal Ion», *J. Chem. Ed*., **1988**, *65*, 916.

J. G. Ibáñez I. González y M. A. Cárdenas, «The Effect of Complex Formation upon the Redox Potentials of Metallic Ions», *J. Chem. Ed*., **1988**, *65*, 173.

M. Bertotti, J. M. Vaz y R. Telles, «Ascorbic Acid Determination in Natural Orange Juice as a Teaching Tool of Coulometry and Polarography», *J. Chem. Ed*., **1985**, *62*, 445.

T. J. Farrell, R. J. Laub y E. P. Wadsworth, Jr., «Anodic Polarography of Cyanide in Foodstuffs», *J. Chem. Ed*., **1987**, *64*, 635.

E. Briullas, J. A. Garrido, R. M. Rodríguez y J. Doménech, «A Cyclic Voltammetry Experiment Using a Mercury Electrode», *J. Chem. Ed*., **1987**, *64*, 189.

L. Piszczek, A. Ignatowicz y K. Kielbasa, «Application of Cyclic Voltammetry for Stoichiometry Determination of Ni(II), Co(II), and Cd(II) Complex Compounds with Polyaminopolycarboxylic Acids», *J. Chem. Ed*., **1988**, *65*, 171.

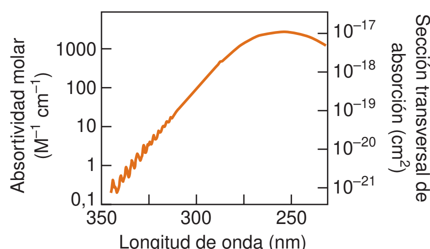
R. S. Pomeroy, M. B. Denton y N. R. Armstrong, «Voltammetry at the Thin.Film Mercury Electrode», *J. Chem. Ed*., **1989**, *66*, 877.

D. G. Marsh, D. L. Jacobs y H. Veening, «Analysis of Commercial Vitamin C Tablets by Iodometric and Coulometric Titrimetry», *J. Chem. Ed*., **1973**, *50*, 626.

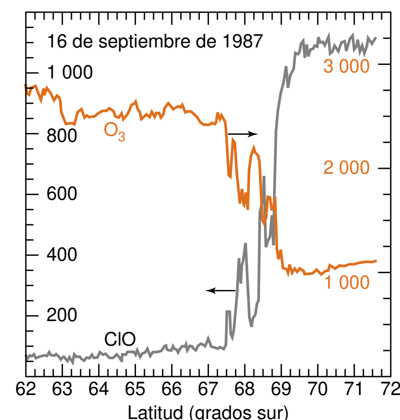
E. Grimsrud y J. Amend, «Coulometry Experiments Using Simple Electronic Devices», *J. Chem. Ed*., **1979**, *56*, 131.

Fundamentos de espectrofotometría 18

El agujero de ozono[1]

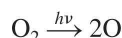


Espectro de ozono, donde se ve el máximo de absorción de la radiación UV a una longitud de onda próxima a 260 nm. [Adaptado de R. P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres* (Oxford: Clarendon Press, 1991).]

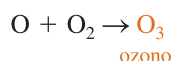


Medidas espectroscópicas de concentraciones de O_3 y ClO (en ppb = nL/L) en la estratosfera en las proximidades del polo sur en 1887. La pérdida de O_3 en latitudes, donde ClO se encuentra en altas concentraciones, concuerda con la reacción conocida de destrucción catalítica de O_3 por radicales halógeno. [Tomado de J. G. Anderson, W. H. Brune y M. H. Proffitt, *J. Geophys. Res.*, **1989**, *94D*, 11465.]

El ozono, que se forma a altitudes de 20 a 40 km por acción de la radiación ultravioleta solar ($h\nu$) sobre el O_2, absorbe las radiaciones ultravioleta, que son responsables de quemaduras solares y de cánceres de piel.



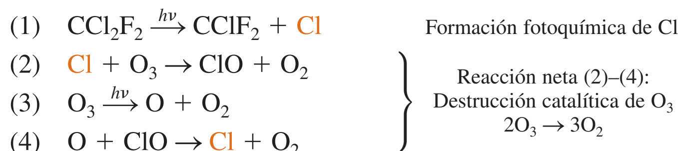
$$O_2 \xrightarrow{h\nu} 2O$$



$$O + O_2 \rightarrow \underset{\text{ozono}}{O_3}$$

En 1885 el Servicio de Inspección Británico de la Antártida informó que el ozono total en la estratosfera de la Antártida había disminuido en un 50% al principio de la primavera, en relación con los niveles observados en los 20 años anteriores. Observaciones hechas desde tierra, aire y satélites mostraron que el «agujero de ozono» tiene lugar sólo al principio de la primavera (ver figura 1.1), y que cada vez empeora.

La mejor explicación de este fenómeno lo relaciona con los clorofluorocarburos, como el freón-12 (CCl_2F_2), procedentes de frigoríficos y acondicionadores de aire. Estos compuestos de larga vida, que no se encuentran en la naturaleza,[2] difunden a la estratosfera donde catalizan la descomposición del ozono.



(1) $CCl_2F_2 \xrightarrow{h\nu} CClF_2 + Cl$ — Formación fotoquímica de Cl

(2) $Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$

(3) $O_3 \xrightarrow{h\nu} O + O_2$

(4) $O + ClO \rightarrow Cl + O_2$

Reacción neta (2)–(4): Destrucción catalítica de O_3: $2O_3 \rightarrow 3O_2$

El Cl producido en el paso 4 vuelve a reaccionar en el paso 2, de modo que un único átomo de Cl puede destruir más de 10^5 moléculas de O_3. La cadena termina cuando el Cl o el ClO reaccionan con hidrocarburos o con NO_2, para formar HCl o $ClONO_2$.

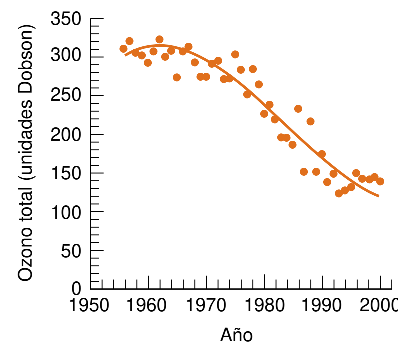
Las nubes formadas en la estratosfera durante el invierno antártico catalizan la reacción del HCl con $ClONO_2$ para formar Cl_2, que después se escinde por acción de la luz solar en átomos de Cl que inician la destrucción de O_3.



$$HCl + ClONO_2 \xrightarrow[\text{nubes polares}]{\text{superficie de}} Cl_2 + HNO_3 \qquad Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl$$

Las nubes estratosféricas polares necesitan el frío invernal para formarse. Sólo cuando empieza a subir el sol en septiembre y octubre, y todavía hay nubes, se dan las condiciones idóneas para la destrucción del ozono.

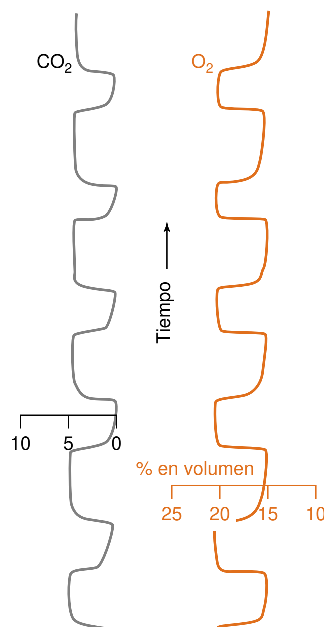
Para proteger la vida de las radiaciones UV, en la actualidad varios tratados internacionales prohiben o ponen plazos al uso de los clorofluorocarburos, y existe un esfuerzo para hallar sustitutivos que no perjudiquen el ozono. Sin embargo, las cantidades emitidas de estos compuestos son tan grandes y es tanto el que todavía continúa usándose en casas particulares, que la destrucción del ozono todavía puede empeorar. Es posible que los niveles de ozono no vuelvan a recuperar los valores históricos hasta bien entrado el siglo XXI.



Profundización del agujero de ozono. Media del O_3 atmosférico medido en la estación Halley de la Antártida, en el mes de octubre. Las unidades Dobson se definen en el problema 18.13. [Tomado de J. D. Shanklin, British Antarctic Survey, www.antarctica.ac.uk/met/jds/ozone/.]

Después del descubrimiento del agujero de ozono de la Antártida en 1885, la química Susana Solomon, experta en cuestiones atmosféricas, dirigió en 1886 la primera expedición que expresamente intentaba hacer medidas químicas de la atmósfera antártica usando globos y métodos espectroscópicos en tierra. La expedición descubrió que la disminución de ozono ocurría después de la salida de sol polar y que la concentración del cloro químicamente activo en la estratosfera era una 100 veces mayor que el que se había predicho a partir de reacciones químicas en fase gaseosa. El equipo de Solomon identificó al cloro como el culpable de la destrucción de ozono, y a las nubes estratosféricas polares como las superficies catalíticas donde se liberaba tanto cloro.





Ejemplo de lo que puede hacer la espectrofotometría. Estas señales son medidas continuas de O_2 y CO_2 del aire que rodea a una persona sana. El oxígeno se detecta por absorción UV a una longitud de onda de 147 nm. El dióxido de carbono se detecta por absorción de IR a una longitud de onda de 4,3 mm, es decir, un número de onda de $2{,}3 \times 10^3$ cm^{-1}. [P. B. Arnoudse, H. L. Pardue, J. D. Bourland, R. Miller y L. A. Geddes, «Breath-by-Breath Determination of O_2 and CO_2 Based on Nondispersive Absorption Measurements», *Anal. Chem.*, **1992**, *64*, 200.]

La **espectrofotometría** es el conjunto de técnicas que utilizan la luz para medir concentraciones químicas. El artículo más citado de la revista *Analytical Chemistry* desde 1945 hasta 1999 es un procedimiento espectrofotométrico usado por los bioquímicos para medir azúcares.[3]

18.1 Propiedades de la luz

Es conveniente describir la luz tanto en términos de partículas como de ondas. Las ondas de la luz constan de campos eléctricos y magnéticos que oscilan en planos perpendiculares entre sí. Por simplicidad, en la figura 18.1 se muestra una onda *polarizada en el plano*. En esta figura el campo eléctrico se encuentra en el plano *xy,* y el campo magnético en el plano *xz*. La **longitud de onda,** λ, es la distancia entre las crestas de dos ondas. La **frecuencia**, ν, es el número de oscilaciones completas de una onda en un segundo. La unidad de frecuencia es el inverso de los segundos, s^{-1}. Una oscilación por segundo también se llama **hercio** (Hz). Una frecuencia de 10^6 s^{-1} es, por tanto, de 10^6 Hz, o 1 *megahercio* (MHz).

La relación entre frecuencia y longitud de onda es

Relación entre frecuencia y longitud de onda:
$$\nu\lambda = c \qquad \textbf{(18.1)}$$

donde c es la velocidad de la luz ($2{,}998 \times 10^8$ m/s en el vacío). En un medio distinto del vacío, la velocidad de la luz es c/n, donde n es el **índice de refracción** de ese medio. Para longitudes de onda en el visible, la mayoría de las sustancias tienen $n > 1$, de modo que la luz visible se propaga más lentamente a través de la materia que en el vacío. Cuando la luz atraviesa dos medios con diferentes índices de refracción, la frecuencia permanece constante, pero varía la longitud de onda.

Desde el punto de vista de la energía, es más conveniente concebir la luz como partículas llamadas **fotones**. Cada fotón transporta la energía, E, dada por

Relación entre energía y frecuencia:
$$E = h\nu \qquad \textbf{(18.2)}$$

donde h es la *constante de Planck* ($= 6{,}626 \times 10^{-34}$ J·s).

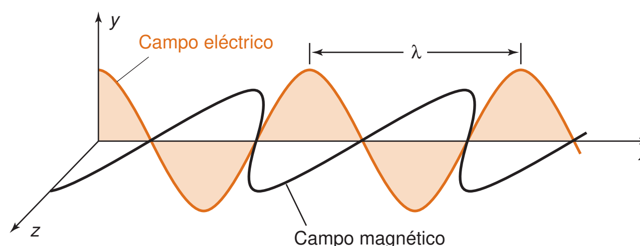


Figura 18.1 Radiación electromagnética polarizada en el plano de longitud de onda λ, que se propaga a lo largo del eje *x*. El campo eléctrico de la luz polarizada está reducido a un único plano. La luz ordinaria no polarizada tiene componentes de campo eléctrico en todos los planos.

Figura 18.2 Espectro electromagnético, donde aparecen los procesos moleculares representativos que ocurren cuando se absorbe luz en cada una de sus regiones. El espectro visible va desde una longitud de onda de 380 a 780 nm (1 nm = 10^{-9} m).

La ecuación 18.2 afirma que la energía es proporcional a la frecuencia. Combinando las ecuaciones 18.1 y 18.2, se puede escribir

$$E = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \qquad (18.3)$$

donde $\tilde{\nu}$ (= $1/\lambda$) se llama **número de onda**. La energía es inversamente proporcional a la longitud de onda, pero directamente proporcional al número de onda. La luz roja, con una longitud de onda mayor que la luz azul es menos energética que la luz azul. La unidad SI del número de onda es el inverso del metro, m^{-1}. Sin embargo, la unidad más corriente del número de onda en la bibliografía es cm^{-1}, que se lee inverso de centímetros o número de onda.

En la figura 18.2 están marcadas las distintas regiones del **espectro electromagnético**. Los nombres de las regiones responden a razones históricas. No hay cambios bruscos en las características de la radiación electromagnética cuando pasamos de una región a otra, por ejemplo, al pasar del visible al IR. La luz visible, que es la forma de radiación electromagnética que vemos, representa sólo una pequeña fracción del espectro electromagnético.

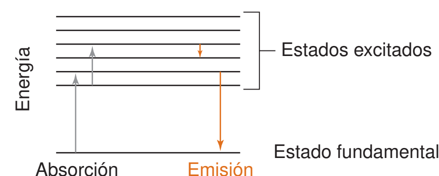


Figura 18.3 Cuando una molécula absorbe luz, aumenta su energía. Al emitir luz disminuye su energía.

18.2 Absorción de luz

Cuando una molécula absorbe un fotón aumenta la energía de la molécula. Se dice que la molécula ha pasado a un **estado excitado** (figura 18.3). Si una molécula emite un fotón, disminuye la energía de la molécula. El estado de mínima energía de una molécula se

llama **estado fundamental**. La figura 18.2 indica que la radiación de microondas estimula el movimiento rotacional de las moléculas cuando absorben esa radiación. La radiación de IR estimula el movimiento vibracional de las moléculas cuando la absorben, y las radiaciones visible y UV hacen que los electrones pasen a orbitales de mayor energía. Los rayos X y la radiación UV de longitud de onda corta rompen enlaces químicos y ionizan a las moléculas. Los rayos X que se utilizan en medicina pueden ser perjudiciales para el cuerpo humano, y deben ser reducidos al mínimo.

Ejemplo Energías del fotón

¿En cuántos kilojulios por mol aumenta la energía de O_2 cuando absorbe radiación UV de longitud de onda de 147 nm? ¿Qué aumento de energía experimenta el CO_2 cuando absorbe radiación infrarroja de número de onda 2300 cm^{-1}?

SOLUCIÓN En el caso de la radiación UV, el aumento de energía es

$$\Delta E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

$$= (6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})\left[\frac{(2{,}998 \times 10^{8}\ \text{m/s})}{(147\ \text{nm})(10^{-9}\ \text{m/nm})}\right]$$

$$= 1{,}35 \times 10^{-18}\ \text{J/molécula}$$

$$(1{,}35 \times 10^{-18}\ \text{J/molécula})(6{,}022 \times 10^{23}\ \text{moléculas/mol}) = 814\ \text{kJ/mol}$$

Esta energía es suficiente para romper el enlace O═O del oxígeno. En el caso del CO_2 el aumento de energía es

$$\Delta E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \qquad \left(\text{recordar que } \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}\right)$$

$$= (6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})(2{,}998 \times 10^{8}\ \text{m/s})(2\,300\ \text{cm}^{-1})(100\ \text{cm/m})$$

$$= 4{,}6 \times 10^{-20}\ \text{J/molécula} = 28\ \text{kJ/mol}$$

Al absorber radiación IR aumenta la amplitud de las vibraciones de los enlaces de CO_2.

La *irradiancia* es la energía del haz de luz por unidad de tiempo y de área (vatios por metro cuadrado, W/m^2).

La *luz monocromática* tiene «un solo color» (una longitud de onda). Aunque es imposible producir luz monocromática, cuanto mejor es el monocromador más estrecho es el intervalo de longitudes de onda del haz emergente.

Cuando una muestra absorbe luz, la *irradiancia* del haz de luz disminuye. La **irradiancia**, P, es la energía por segundo y por unidad de área del haz de luz. En la figura 18.4 se ilustra un experimento espectrofotométrico rudimentario. La luz se hace pasar a través de un **monocromador** (prisma, red de difracción o incluso un filtro) para seleccionar una longitud de onda (lámina en color 14). La luz de una sola longitud de onda se llama **monocromática**, o sea, de «un color». La luz monocromática, con una irradiancia P_0, incide en una muestra de longitud b. La irradiancia del haz que emerge por el lado opuesto de la muestra es P. Como la muestra puede haber absorbido algo de luz , $P \leq P_0$.

La **transmitancia**, T se define como la fracción de la luz incidente que pasa a través de la muestra.

Transmitancia: $$T = \frac{P}{P_0} \quad \textbf{(18.4)}$$

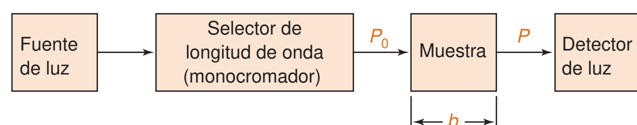


Figura 18.4 Diagrama esquemático de un experimento espectrofotométrico de haz simple. P_0, irradiancia del haz que entra en la muestra; P, irradiancia del haz que sale de la muestra; b, longitud el camino óptico a través de la muestra.

Por tanto, T puede valer de 0 a 1. El *porcentaje de transmitancia* es simplemente $100T$ y puede valer desde 0 a 100%. La **absorbancia** se define como

Absorbancia: $$A = \log\left(\frac{P_0}{P}\right) = -\log T \qquad \textbf{(18.5)}$$

Cuando no se absorbe luz, $P = P_0$ y $A = 0$. Si se absorbe el 90% de luz, se transmite el 10%, y $P = P_0/10$. Este cociente vale $A = 1$. Si solamente se transmite el 1% de luz, $A = 2$. La absorbancia a veces también se llamaba *densidad óptica.*

La absorbancia es importante porque es directamente proporcional a la concentración, c, de la especie que absorbe la luz en la muestra (ver lámina en color número 15).

Ley de Beer: $$A = \varepsilon bc \qquad \textbf{(18.6)}$$

La ecuación 18.6, que es el fundamento de la espectrofotometría tal como se aplica en química analítica, se denomina *ley de Lambert-Beer*[4] o simplemente **Ley de Beer**. La absorbancia es adimensional, pero algunos escriben «unidades de absorbancia» después de la absorbancia. La concentración de la muestra, c, normalmente viene dada en unidades de mol/L (M). El camino óptico, b, normalmente se expresa en centímetros. La cantidad ε

Relación entre transmitancia y absorbancia

P/P_0	% T	A
1	100	0
0,1	10	1
0,01	1	2

El recuadro 18.1 explica por qué la absorbancia, y no la transmitancia, es directamente proporcional a la concentración.

Recuadro 18.1 ¿Por qué hay una relación logarítmica entre la transmitancia y la concentración?[5]

La ley de Beer, ecuación 18.6, afirma que la *absorbancia* es directamente proporcional a la concentración de la especie absorbente. La fracción de luz que pasa a través de una muestra (*transmitancia*) se relaciona logarítmicamente, no linealmente, con la concentración de la muestra. ¿Por qué?

Imaginemos que una luz de potencia P pasa a través de una capa infinitamente fina de la disolución, de espesor dx. La disminución de potencia (dP) es proporcional a la potencia incidente (P), a la concentración de la especie absorbente, c, y al espesor de la sección (dx):

$$dP = -\beta Pc\, dx \qquad \textbf{(A)}$$

donde β es una constante de proporcionalidad, y el signo menos significa que P disminuye al aumentar x. La explicación de por qué la disminución de potencia es proporcional a la potencia incidente se puede comprender con un ejemplo numérico. Si de 1000 fotones que inciden en una capa fina de la disolución, se absorbe uno, es de esperar también que se absorban dos de cada 2000 fotones incidentes. La disminución de fotones (potencia) es proporcional al flujo incidente de fotones (potencia).

La ecuación A se puede reordenar e integrar para hallar una expresión de P

$$-\frac{dP}{P} = \beta c\, dx \quad \Rightarrow \quad -\int_{P_0}^{P}\frac{dP}{P} = \beta c\int_0^b dx$$

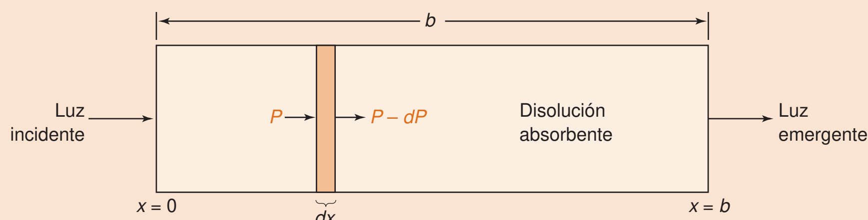
Los límites de integración son $P = P_0$ en $x = 0$, y $P = P$ en $x = b$.

$$-\ln P - (-\ln P_0) = \beta cb \quad \Rightarrow \quad \ln\left(\frac{P_0}{P}\right) = \beta cb$$

Finalmente, convirtiendo los logaritmos neperianos en decimales, y usando la relación $\ln z = (\log 10)(\log z)$, se obtiene la ley de Beer.

$$\underbrace{\log\left(\frac{P_0}{P}\right)}_{\text{absorbancia}} = \underbrace{\left(\frac{\beta}{\ln 10}\right)}_{\text{constante} \equiv \varepsilon} cb \quad \Rightarrow \quad A = \varepsilon cb$$

La relación logarítmica de P_0/P aumenta con la concentración, porque para cada porción infinitesimal del volumen total, *la disminución de potencia es proporcional a la potencia que incide sobre esa sección.* Cuando la luz atraviesa la muestra, la pérdida de potencia disminuye en cada nueva capa, porque también disminuye la magnitud de la potencia incidente que llega a esa capa. La absortividad molar puede valer desde 0 (si la probabilidad de absorción del fotón es 0) hasta aproximadamente 10^5 $M^{-1}cm^{-1}$ (cuando la probabilidad del fotón se acerca a 1).



(epsilon) se llama **absortividad molar** (o *coeficiente de extinción* en libros antiguos, y tiene unidades como unidades $M^{-1}cm^{-1}$, y así el producto εbc es adimensional.) La absortividad molar es la característica de una sustancia que nos dice cuánta luz absorbe a una longitud de onda determinada.

Ejemplo Absorbancia, transmitancia y ley de Beer

Hallar la absorbancia y transmitancia de una disolución 0,002 40 M de una sustancia que tiene una absortividad molar de 313 M^{-1} cm^{-1}, en una cubeta de 2,00 cm de camino óptico.

SOLUCIÓN La ecuación 18.6 nos da el valor de absorbancia.

$$A = \varepsilon bc = (313\ M^{-1}\ cm^{-1})(2{,}00\ cm)(0{,}002\,40\ M) = 1{,}50$$

La transmitancia se obtiene con la ecuación 18.5 elevando 10 a una potencia igual a cada lado de la ecuación.

Si $x = y$, $10^x = 10^y$.

$$\log T = -A$$
$$T = 10^{\log T} = 10^{-A} = 10^{-1{,}50} = 0{,}031\,6$$

Exactamente un 3,16% de la luz incidente emerge de esta disolución.

La ecuación 18.6 se podría escribir de la siguiente manera

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda bc$$

porque A y ε dependen de la longitud de onda de la luz. La cantidad ϵ es simplemente un coeficiente de proporcionalidad entre la absorbancia y el producto bc. Cuanto mayor es la absortividad molar, mayor es la absorbancia. Un **espectro de absorción** es un gráfico que

Demostración 18.1 Espectros de absorción

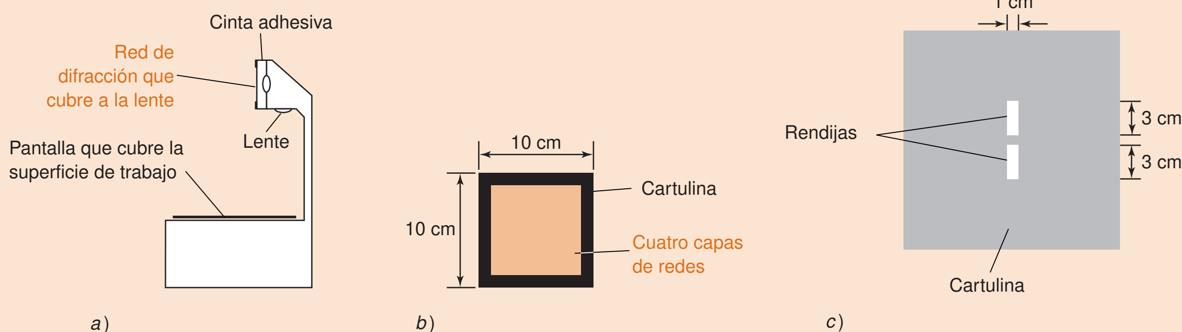
Se puede proyectar sobre una pantalla en un cuarto oscuro el espectro de luz visible de la siguiente manera.[6] Superponer cuatro redes de difracción de plástico† sobre un marco de cartón, de una abertura cuadrada de suficiente tamaño para cubrir la lente de un retroproyector. Colocar el conjunto sobre la lente del proyector, y situar a éste enfrente de la pantalla. Poner un cartón opaco con dos rendijas de 1 × 3 cm en la superficie de trabajo del proyector.

Cuando se enciende la lámpara, se proyectará en el centro de la pantalla la imagen blanca de las dos rendijas. Aparecerá un espectro visible a ambos lados de cada imagen. Colocando un vaso de disolución coloreada sobre una rendija se podrá ver que su color se proyectará en la pantalla donde antes aparecía una imagen blanca. El espectro que se encuentra al lado de la imagen coloreada pierde intensidad en las longitudes de onda absorbidas por la especie coloreada.

La lámina en color número 16a muestra el espectro de luz blanca y los espectros de tres disoluciones coloreadas distintas. Se puede observar que el dicromato potásico, que aparece amarillo anaranjado, absorbe la longitud de onda azul. El azul de bromofenol absorbe la longitud de onda naranja, y aparece azul a la vista. La fenolftaleína absorbe el centro del espectro visible. A título comparativo, se muestran los espectros de estas tres disoluciones registrados con un espectrofotómetro en la lámina en color 16b.

El mismo montaje se puede usar para demostrar la fluorescencia y las propiedades de los colores.[6]

†Edmund Scientific Co., 5975 edifici Edscorp, Barrington, NJ 08007. Catálogo núm. 40, 267. Tel.: 609.573.6250.



a) Retroproyector. *b*) Red de difracción montada sobre una cartulina. *c*) Pantalla para superficie de trabajo.

Tabla 18.1 **Colores de luz visible**

Longitud de onda de máxima absorbancia (nm)	Color absorbido	Color observado
380–420	Violeta	Amarillo verdoso
420–440	Azul violáceo	Amarillo
440–470	Azul	Naranja
470–500	Verde azulado	Rojo
500–520	Verde	Púrpura
520–550	Verde amarillento	Violeta
550–580	Amarillo	Azul violáceo
580–620	Naranja	Azul
620–680	Rojo	Verde azulado
680–780	Púrpura	Verde

muestra cómo varía A (o ε) al variar la longitud de onda. La demostración 18.1 ilustra el significado de un espectro de absorción.

La parte de una molécula responsable de la absorción de la luz se llama **cromóforo**. Toda sustancia que absorbe luz visible aparece coloreada cuando transmite o refleja la luz. (La luz blanca contiene todos los colores del espectro visible.) La sustancia absorbe ciertas longitudes de onda de la luz blanca, y nuestros ojos detectan las longitudes de onda que no se absorben. La tabla 18.1 da una guía aproximada de colores. El color observado se llama el *complementario* del color absorbido. Por ejemplo, el azul de bromofenol tiene un máximo de absorción a 591 nm y aparece de color azul.

El color de una disolución es el complementario del color de la luz que absorbe. El color que se percibe depende no sólo de la longitud de onda de la luz, sino de su irradiancia (intensidad)

Casos en los que no se cumple la ley de Beer

La ley de Beer afirma que la absorbancia es proporcional a la concentración de la especie absorbente. Esta ley se aplica a la radiación *monocromática*,[7] y funciona muy bien con disoluciones diluidas ($\lesssim$0,01 M) de la mayoría de las sustancias.

La ley de Beer se cumple para una radiación monocromática que atraviesa una disolución diluida, cuando la especie absorbente no participa en un equilibrio que depende de su concentración.

En disoluciones concentradas, las moléculas de soluto interaccionan entre sí debido a su proximidad. Cuando las moléculas del soluto se aproximan entre sí, sus propiedades (entre las que se encuentra la absortividad molar) cambian algo. A concentraciones muy altas, los solutos *se convierten* prácticamente en disolvente. Las propiedades de una molécula no son exactamente las mismas en diferentes disolventes. Los solutos de una disolución que no absorben también pueden interaccionar con las especies absorbentes y alterar la absortividad.

Si la molécula absorbente participa en un equilibrio químico que depende de la concentración, la absortividad cambia con la concentración. Un ejemplo puede ser un ácido débil, HA, que en disolución concentrada predomina la especie no disociada HA. Cuando se diluye la disolución, aumenta la disociación. Si la absortividad de A^- no es la misma que la de HA, la disolución no obedecerá a la ley de Beer cuando se diluya.

18.3 Medida de la absorbancia

Los requisitos mínimos de un espectrofotómetro (aparato para medir la absorbancia de la luz) se han mostrado ya en la figura 18.4. La luz procedente de una fuente continua pasa a través de un monocromador, que selecciona una banda estrecha de longitudes de onda del haz incidente. Esta luz «monocromática» atraviesa una muestra de camino óptico b, y mide la irradiancia de la luz que emerge.

En espectroscopia visible y UV se coloca una muestra líquida normalmente en una celda llamada **cubeta**, que tiene paredes lisas de sílice fundida (SiO_2) (figura 18.5). El vidrio es adecuado para espectroscopia visible, pero no para UV, porque absorbe radiación UV. Las cubetas más utilizadas tienen una longitud de camino óptico de 1,000 cm, y se venden en juegos calibrados para la muestra y la referencia.

En medidas de IR (infrarrojo), las cubetas de ordinario se construyen con NaCl o KBr. Para la región de IR lejano 400 a 50 cm^{-1}, el polietileno es una ventana transparente. Por

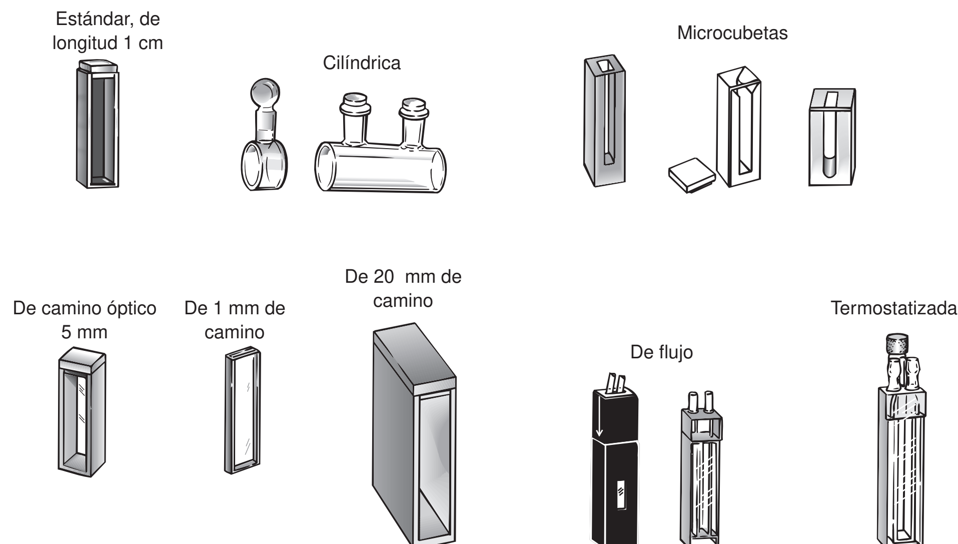


Figura 18.5 Cubetas utilizadas habitualmente en espectroscopia visible y UV. Las cubetas de flujo permiten que la disolución circule continuamente a través de la cubeta. Son especialmente útiles para medir la absorbancia de una disolución que sale de una columna cromatográfica. En las cubetas termostatizadas, el líquido procedente de un baño a temperatura constante pasa por la camisa exterior de la cubeta, manteniendo así la temperatura deseada. [Con autorización de A. H. Thomas Co., Filadelfia, PA.]

Límite aproximado inferior de energía de ventanas comunes de IR:

Zafiro (Al_2O_3)	1 500 cm^{-1}
NaCl	650 cm^{-1}
KBr	350 cm^{-1}
AgCl	350 cm^{-1}
CsBr	250 cm^{-1}
CsI	200 cm^{-1}

lo general, las muestras sólidas se trituran hasta conseguir un polvo fino, que se mezcla con un aceite mineral (un hidrocarburo viscoso llamado nujol) para dar una dispersión que se llama *mul* y se presiona entre dos placas de KBr. El espectro del analito no se puede observar con claridad en aquellas regiones en las que el aceite mineral absorbe radiación IR. También se puede triturar la muestra sólida con KBr hasta obtener un polvo fino, con un 1% de muestra, y formar una pastilla por prensado a una presión de ~60 MPa (600 bar). Los sólidos y los polvos también se pueden examinar por *reflectancia difusa*, en la que se observa la radiación IR reflejada, en lugar de la transmitida. Las longitudes de onda absorbidas por la muestra no son reflejadas del mismo modo que las demás. Sólo la superficie de la muestra es sensible a esta técnica.

La figura 18.4 describe un instrumento de *haz simple*, llamado así porque utiliza un único haz de luz. En ese caso no se mide directamente la irradiancia incidente P_0. En realidad, se mide la irradiancia de la luz que pasa a través de una cubeta de referencia que contiene el disolvente puro, y que se *define* P_0. Luego se retira esta cubeta, y se reemplaza por otra idéntica que contiene la muestra. La irradiancia de la luz que llega al detector después de pasar la muestra es la cantidad P. Conociendo ambas, P y P_0, se puede determinar T o A. La cubeta de referencia compensa la reflexión, dispersión y absorción de la cubeta y el disolvente. En el capítulo 20 se describe un instrumento *de doble haz*, que divide la luz para que pase alternadamente por la cubeta de la muestra y la de la referencia.

Cuando se registra un espectro de absorbancia, primero se registra el *espectro de la línea base* con las disoluciones de referencia (disolvente puro o blanco) en las dos cubetas. Si el instrumento fuera perfecto, la línea base sería siempre 0. En un mundo imperfecto, la línea base normalmente presenta pequeñas absorbancias positivas y negativas. Para obtener la verdadera absorbancia a cada longitud de onda, a la absorbancia de la muestra se le resta la absorbancia de la línea base.

En análisis espectrofotométrico, normalmente se escoge la longitud de onda de máxima absorbancia por dos razones: (1) La curva es relativamente aplanada en las proximidades del máximo, de manera que apenas varía la absorbancia si se desajusta un poco el monocromador o si varía algo la anchura de banda escogida. La ley de Beer se cumple mejor cuando la absorbancia es casi constante a lo largo de la banda de longitudes de onda escogida. (2) La sensibilidad del análisis es máxima en el máximo de absorbancia (es decir, se consigue la máxima respuesta para una concentración dada de analito).

La mayoría de los espectrofotómetros presentan un mínimo de incertidumbre relativa a valores intermedios de absorbancia ($A \approx 0{,}4$–$0{,}9$). Si pasa muy poca luz por la muestra (gran absorbancia), es difícil medir la intensidad. Si pasa demasiada luz (baja absorbancia), es difícil apreciar la diferencia entre la muestra y la referencia. Es deseable, pues, ajustar la concentración de la muestra de modo que la absorbancia caiga en el intervalo medio. Los compartimientos deben estar herméticamente cerrados para impedir que entre luz dispersa en el espectrofotómetro, porque conduce a falsas lecturas de absorbancia.

La figura 18.6 muestra los errores que se pueden cometer con un espectrofotómetro. El ruido eléctrico depende sólo moderadamente de la absorbancia de la muestra. La fuente más importante de imprecisión para $A < 0{,}6$ fue la posición poco reproducible de la cubeta en el compartimiento de muestra, a pesar del cuidado que se puso en colocar la cubeta. La curva resultante de error tiene un mínimo alrededor de $A = 0{,}6$. En el apartado 29.2 se demuestra que *el límite de detección de un procedimiento analítico viene determinado por la reproducibilidad de la medida.* Por consiguiente, cuanto menor es el ruido de la medida, menor es la concentración de analito que se puede detectar.

Mantener cubiertos todos los recipientes para evitar que entre polvo. El polvo dispersa la luz, que aparece como absorbancia en un espectrofotómetro. Filtrar las disoluciones finales a través de un filtro de poro muy fino puede ser necesario en trabajos críticos. Manipular las cubetas con un pañuelito suave para evitar dejar huellas de los dedos en sus caras, y mantenerlas escrupulosamente limpias.

Pequeñas diferencias entre las cubetas de muestra y referencia, imposibles de controlar, conducen a errores sistemáticos en espectrofotometría. Si se quieren hacer medidas precisas es importante reproducir todo lo posible la posición de la cubeta en el espectrofotómetro. Variaciones fortuitas de absorbancia pueden deberse a pequeños desplazamientos de la cubeta en el portacubetas, o por giro de 180° de una cubeta de paredes planas, o por rotación de una cubeta circular.

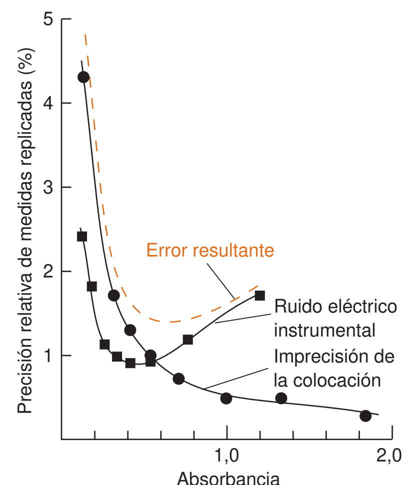


Figura 18.6 Los errores en medidas espectrofotométricas debido al ruido de corriente oscura y a la imprecisión de la colocación de la cubeta en instrumentos de calidad para investigación. [Tomado de L. D. ROTHMAN, S. R. CROUCH y J. D. INGLE, JR., «Theoretical and Experimental Investigation of Factors Affecting Precision in Molecular Absorption Spectrophotometry», *Anal. Chem.,* **1975**, *47*, 1226.]

18.4 La ley de Beer en análisis químico

Para poder determinar un compuesto por espectrofotometría, éste debe absorber luz, y la absorción debe poder distinguirse de la de otras sustancias que pueda haber en la muestra. Dado que la mayoría de los compuestos absorben radiación ultravioleta, la absorbancia en el ultravioleta, de ordinario, es de poca utilidad, y en análisis se utiliza normalmente el espectro visible. Las proteínas suelen determinarse en la región del ultravioleta a 280 nm, porque los grupos aromáticos, que existen prácticamente en todas las proteínas, presentan un máximo de absorbancia a 280 nm.

Los análisis espectrofotométricos que emplean radiación visible se llaman *análisis colorimétricos.*

Ejemplo Determinación de benceno en hexano

a) El hexano puro apenas presenta absorbancia en el ultravioleta por encima de 200 nm. Una disolución preparada disolviendo 25,8 mg de benceno (C_6H_6, MF 78,11) en hexano, y diluyendo a 250,0 mL, presenta un pico de absorción a 256 nm, y una absorbancia de 0,266 en una cubeta de 1,000 cm. Hallar la absortividad molar del benceno a dicha longitud de onda.

Este ejemplo ilustra la medida de la absortividad molar a partir de una única disolución. Es preferible medir varias concentraciones para obtener una absortividad más segura, y demostrar que se cumple la ley de Beer.

SOLUCIÓN La concentración del benceno es

$$[C_6H_6] = \frac{(0{,}025\,8\text{ g})/(78{,}11\text{ g/mol})}{0{,}250\,0\text{ L}} = 1{,}32_1 \times 10^{-3}\text{ M}$$

La absortividad molar es, pues, según la ley de Beer:

$$\text{Absortividad molar} = \varepsilon = \frac{A}{bc}$$

$$= \frac{(0{,}266)}{(1{,}000\text{ cm})(1{,}32_1 \times 10^{-3}\text{ M})} = 201{,}_3\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$$

b) Una muestra de hexano contaminada con benceno dio una absorbancia de 0,070 a 256 nm en una cubeta de 5,000 cm de paso de luz. Hallar la concentración del benceno en miligramos por litro.

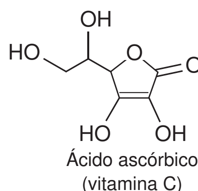
SOLUCIÓN Usando la absortividad molar hallada en la parte *a*, y aplicando la ley de Beer, resulta

$$[C_6H_6] = \frac{A}{\varepsilon b} = \frac{0{,}070}{(201{,}_3\ M^{-1}\ cm^{-1})(5{,}000\ cm)} = 6{,}9_5 \times 10^{-5}\ M$$

$$[C_6H_6] = \left(6{,}9_5 \times 10^{-5}\ \frac{mol}{L}\right)\left(78{,}11 \times 10^3\ \frac{mg}{mol}\right) = 5{,}4\ \frac{mg}{L}$$

Determinación del contenido de hierro en suero

En un experimento de laboratorio o proyecto de investigación se puede medir el Fe total y el Fe^{3+} a niveles de ppb en el agua de lluvia.[8] El Fe^{3+} disminuye durante las horas diurnas, a medida que la luz solar junto con los agentes reductores (¿materia orgánica?) convierten Fe^{3+} en Fe^{2+}. Por la noche, el oxígeno vuelve a oxidar el Fe(II) a Fe(III).

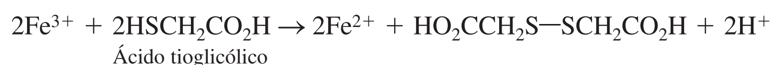


Ácido ascórbico
(vitamina C)

El hierro que se utiliza en biosíntesis es transportado a través del torrente sanguíneo por la proteína transferrina. El procedimiento utilizado para medir el contenido de hierro en la transferrina es el siguiente.[9] Este análisis necesita sólo alrededor de 1 μg para obtener una exactitud del 2-5%. La sangre humana normalmente contiene alrededor de un 45% v de células, y un 45% v de plasma (líquido). Si se toma sangre sin añadir anticoagulante, la sangre coagula, y el líquido que queda se llama *suero*. El suero, normalmente, contiene alrededor de 1 μg de Fe/mL unido a la transferrina.

Para medir el contenido de hierro en el suero, se necesitan tres pasos:

Paso 1. Reducir el Fe^{3+} de la transferrina a Fe^{2+}, que se libera así de la proteína. Los agentes reductores que normalmente se utilizan son hidrocloruro de hidroxilamina ($NH_3OH^+Cl^-$), ácido tioglicólico, o ácido ascórbico.



$$2Fe^{3+} + \underset{\text{Ácido tioglicólico}}{2HSCH_2CO_2H} \rightarrow 2Fe^{2+} + HO_2CCH_2S{-}SCH_2CO_2H + 2H^+$$

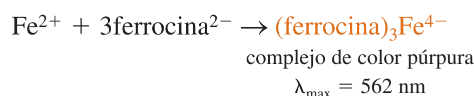
Paso 2. Añadir ácido tricloroacético (Cl_3CCO_2H) para precipitar las proteínas, y dejar el Fe^{2+} en disolución. Centrifugar la mezcla para eliminar el precipitado. Si se dejasen las proteínas en la disolución, precipitarían parcialmente en la disolución final. La dispersión de luz por las partículas del precipitado falsearían la absorbancia.



$$\text{Proteína(aq)} \xrightarrow{CCl_3CO_2H} \text{proteína(s)}$$

El *sobrenadante* es la capa líquida que queda por encima del sólido, que se recoge en el fondo del tubo después de la centrifugación.

Paso 3. Pasar un volumen medido del líquido sobrenadante del paso 2 a otro recipiente, y añadir tampón más un exceso de ferrocina para formar el complejo de color púrpura. Medir la absorbancia en el pico de 562 nm (figura 18.7). El tampón asegura un pH al que la formación del complejo es completa.



$$Fe^{2+} + 3\text{ferrocina}^{2-} \rightarrow \underset{\substack{\text{complejo de color púrpura} \\ \lambda_{max} = 562\ nm}}{(\text{ferrocina})_3Fe^{4-}}$$

El blanco descrito aquí contiene todas las fuentes de absorbancia distintas del analito. En algunos análisis el blanco contiene analito pero no el reactivo cromogénico. La elección del blanco depende de qué especie interfiere en la longitud de onda analítica.

En la mayoría de los análisis espectrofotométricos es importante preparar un **blanco** de los reactivos, que contiene todos los reactivos y una cantidad de agua igual a la del analito, pero sin analito. La absorbancia del blanco se debe al color de la ferrocina que no ha formado complejo, y al color producido por las impurezas de hierro que haya en los reactivos y en el material de vidrio. *Restar la absorbancia del blanco de la absorbancia de la muestra antes de hacer los cálculos.*

También es importante usar una serie de patrones de hierro para establecer una *curva de calibrado*, como la que se muestra en la figura 18.8. La ley de Beer se cumple claramente en todo el intervalo de concentraciones de la ilustración. Se deben preparar los patrones del mismo modo que las muestras problema. La absorbancia de las muestras debe caer dentro de la región que comprenden los patrones, para que no sea cuestionable la validez de la curva de calibrado. Para preparar de la forma más exacta los patrones de hierro usar alambre de hierro puro (de superficie brillante libre de orín). También son adecuados para trabajos menos exactos algunos compuestos corrientes de hierro, como el sulfato ferroso amónico ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) y sulfato ferroso de etilendiamonio ($Fe(H_3NCH_2CH_2NH_3)(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$).

Si las muestras y los patrones se preparan de la misma manera y tienen idéntico volumen, la cantidad de hierro en la muestra se puede calcular utilizando la ecuación de la recta de regresión de la curva de calibrado. Por ejemplo, en la figura 18.8, si una muestra tiene

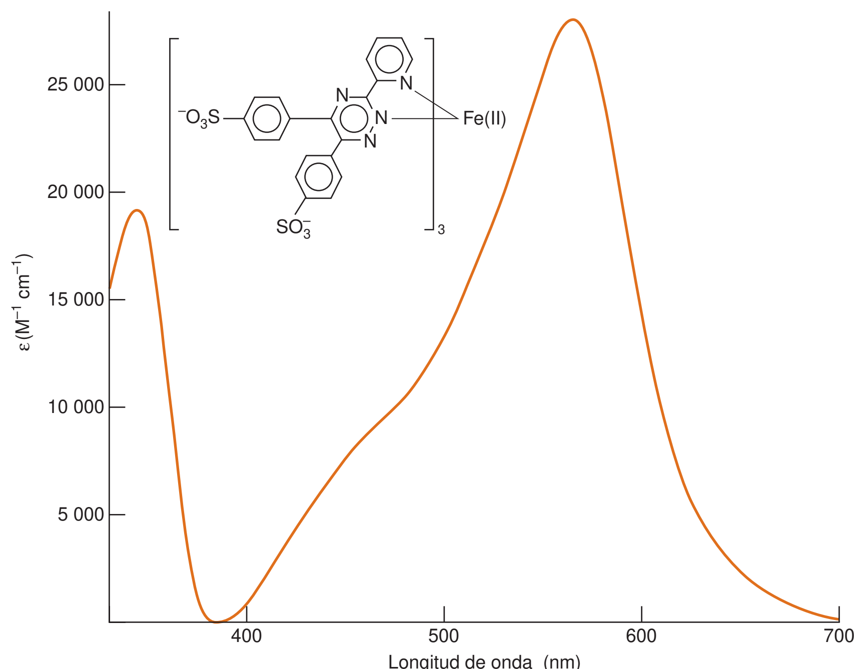
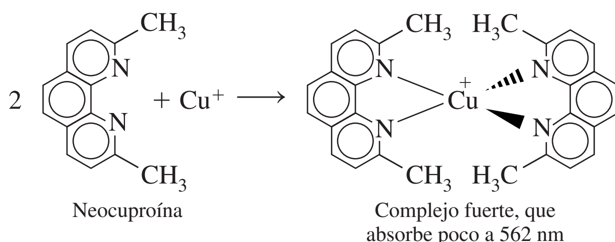


Figura 18.7 Espectro de absorción visible del complejo $(ferrocina)_3Fe(II)$ usado en análisis colorimétrico del hierro.

una absorbancia de 0,357 (después de restarle la absorbancia del blanco), contiene 3,59 μg de hierro.

En la anterior determinación de hierro, los resultados serían alrededor de un 10% por exceso, porque el cobre del suero también forma un complejo coloreado con la ferrocina. Para eliminar esta interferencia se añade neocuproína o tiourea.[10] Estos reactivos forman fuertes complejos con el Cu^+, y de este modo lo **enmascaran** (es decir, impiden que reaccione con la ferrocina).



Ejemplo Análisis de hierro en suero

Las disoluciones de hierro en suero y de los patrones se analizan del siguiente modo:

Paso 1. Añadir a 1,00 mL de muestra 2,00 mL de agente reductor, y 2,00 mL de ácido para reducir y liberar el Fe de la trasferrina.

Paso 2. Se precipitan las proteínas del suero con 1,00 mL de ácido tricloroacético al 30% p. El cambio de volumen de la disolución ocasionado al precipitar las proteínas es despreciable, y se mantiene en 1,00 + 2,00 + 2,00 + 1,00 = 6,00 mL (suponiendo que los volúmenes son aditivos). Se centrifuga la mezcla para eliminar las proteínas.

Paso 3. Se pasan 4,00 mL del líquido a otro tubo de ensayo, y se tratan con 1,00 mL de disolución de ferrocina y tampón. Se mide la absorbancia de la disolución al cabo de diez minutos.

Paso 4. Para construir la curva de calibrado de la figura 18.8, se diluye 1,00 mL de una disolución de Fe estándar que contiene 2-9 μg de Fe diluido a 6,00 mL con otros reactivos. A continuación, se pasan 4,00 mL (que contienen (4,00/6,00) mg de Fe) a otro recipiente, y se diluyen con 1,00 mL de ferrocina y tampón.

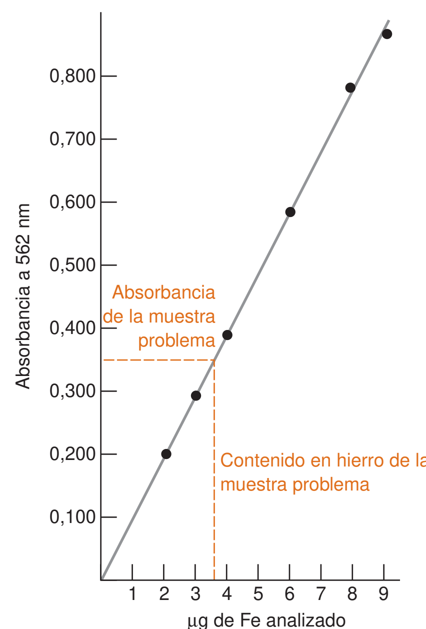


Figura 18.8 Curva de calibrado que muestra el cumplimiento de la ley de Beer por parte del complejo $(ferrocina)_3Fe(II)$ que se utiliza en la determinación de hierro en suero. Todas las muestras se diluyen a un volumen final de 5,00 mL. Por consiguiente, 1,00 μg de hierro equivale a una concentración de $3,58 \times 10^{-6}$ M.

La absorbancia del blanco fue 0,038 a 562 nm en una cubeta de 1,000 cm. La muestra de suero dio una absorbancia de 0,129. Después de restar el blanco de la absorbancia de cada estándar se obtuvieron los puntos de la figura 18.8. La recta obtenida por mínimos cuadrados a través de esos puntos es

$$\text{Absorbancia} = 0{,}067_0 \times (\mu\text{g de Fe en la muestra inicial}) + 0{,}001_5$$

Según la ley de Beer, la ordenada en el origen debería ser 0, no $0{,}001_5$. Sin embargo, se usará la ordenada en el origen observada en el análisis. Hallar la concentración del hierro en el suero.

SOLUCIÓN Reordenando la ecuación de mínimos cuadrados en la recta de calibrado e interpolando la absorbancia corregida (observada − blanco = 0,129 − 0,038 = 0,091) de la muestra, resulta

$$\mu\text{g Fe en el problema} = \frac{\text{absorbancia} - 0{,}001_5}{0{,}067_0} = \frac{0{,}091 - 0{,}001_5}{0{,}067_0} = 1{,}33_6\ \mu\text{g}$$

Si se desea hallar la incertidumbre de los miligramos de Fe a partir de la recta de calibrado se usa la ecuación 5-14. La concentración de Fe en el suero es

$$[\text{Fe}] = \text{moles de Fe / litros de suero}$$
$$= \left(\frac{1{,}33_6 \times 10^{-6}\text{ g Fe}}{55{,}845\text{ g Fe/moles de Fe}}\right)\bigg/(1{,}00 \times 10^{-3}\text{ L}) = 2{,}39 \times 10^{-5}\text{ M}$$

18.5 ¿Qué pasa cuando una molécula absorbe luz?

Cuando una molécula absorbe un fotón pasa a un *estado excitado* de mayor energía (figura 18.3). Y al revés, cuando una molécula emite un fotón, disminuye su energía en un valor igual a la energía del fotón.

Como un ejemplo concreto, consideremos el formaldehído de la figura 18.9a. En su estado fundamental, la molécula es plana, con un doble enlace entre el carbono y el oxígeno. Según la representación del formaldehído con rayas de pares de electrones, sería de esperar que haya dos pares de electrones no enlazantes localizados en el átomo de oxígeno. El doble enlace está formado por un enlace sigma entre el carbono y el oxígeno, y un enlace pi, formado con los orbitales atómicos 2*p* (fuera del plano) del carbono y del oxígeno.

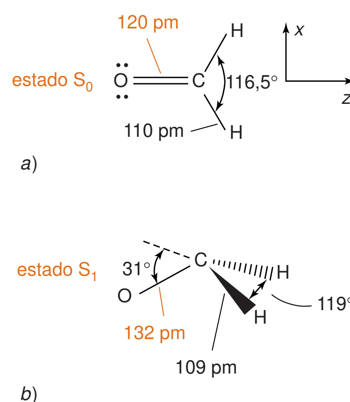


Figura 18.9 Geometría del formaldehído. *a*) estado fundamental. *b*) Primer estado singulete excitado.

Estados electrónicos del formaldehído

Los **orbitales moleculares** describen la distribución de electrones en una molécula, del mismo modo que los *orbitales atómicos* describen la distribución de electrones en un átomo. En el diagrama de orbitales moleculares del formaldehído de la figura 18.11, uno de los orbitales no enlazantes del oxígeno está completamente mezclado con tres orbitales sigma enlazantes. Cada uno de estos cuatro orbitales, llamados de σ_1 a σ_4, están ocupados por un par de electrones de espín opuesto (números cuánticos de espín $= +\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$. A un nivel de energía mayor está ocupado un orbital enlazante pi (p), formado de los orbitales atómicos p_y del carbono y el oxígeno. El orbital ocupado de máxima energía es un orbital no enlazante (*n*), compuesto principalmente con los orbitales atómicos $2p_x$ del oxígeno. El orbital no ocupado de mínima energía es el orbital antienlazante pi (π^*). Un electrón en este orbital produce más repulsión que atracción entre los átomos de carbono y oxígeno.

En toda **transición electrónica** se produce un salto de un electrón de un orbital a otro, con el consiguiente aumento o disminución de la energía de la molécula. La transición electrónica de mínima energía en la molécula de formaldehído corresponde a la promoción de un electrón no enlazante (*n*) a un orbital antienlazante pi (π^*).[11] En realidad, existen dos posibles transiciones, dependiendo de los números cuánticos de espín del estado excitado (figura 18.12). Los estados de espines opuestos se llaman **estados singuletes**. Si los espines son paralelos, los estados excitados se llaman **estados tripletes**.

Los términos «singulete» y «triplete» se utilizan porque un estado triplete se desdobla en tres niveles energéticos ligeramente distintos en un campo magnético, pero no un estado singulete.

Los estados excitados singulete y triplete de mínima energía se llaman S_1 y T_1, respectivamente. En general, un estado T_1 tiene menos energía que un estado S_1. En el formaldehído, la transición $n \rightarrow \pi^*(T_1)$ precisa la absorción de luz visible de una longitud de onda de 397 nm. La transición $n \rightarrow \pi^*(S_1)$ se produce cuando absorbe radiación ultravioleta de 355 nm.

Conviene recordar que cuanto menor es la longitud de onda de una radiación electromagnética, mayor es su energía.

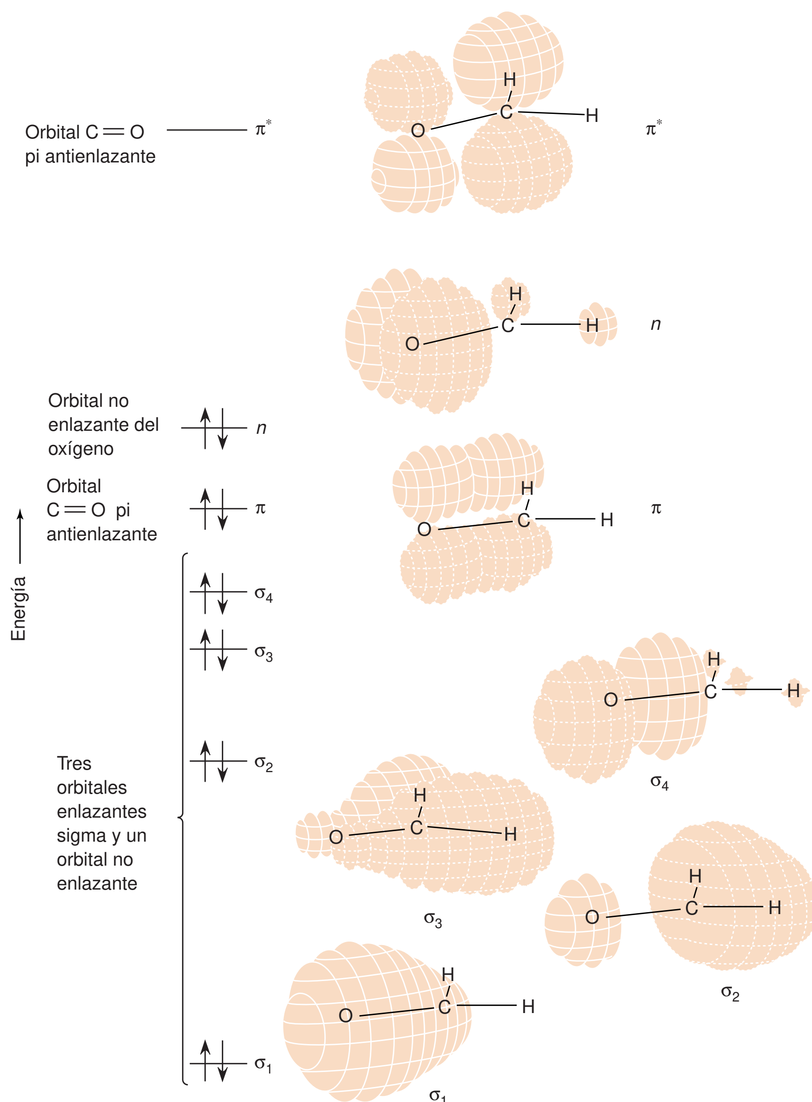


Figura 18.10 Diagrama de orbitales moleculares del formaldehído, donde se muestran los niveles de energía y la forma de los orbitales. El sistema de coordenadas de la molécula aparece en la figura anterior. [Tomado de W. L. Jorgensen y L. Salem, *The Organic Chemist's Book of Orbitals* (Nueva York: Academic Press, 1973).]

Si se da una transición electrónica próxima a 397 nm, se puede esperar que las disoluciones de formaldehído aparezcan amarillo-verdosas (tabla 18.1). De hecho, el formaldehído es incoloro, porque la probabilidad de experimentar una transición entre un singulete y un triplete (como $n(S_0) \rightarrow \pi^*(T_1)$) es extremadamente pequeña. La disolución absorbe tan poca luz a 397 nm que nuestros ojos no detectan absorbancia alguna. Las transiciones singulete-singulete tales como $n(S_0) \rightarrow \pi^*(S_1)$ son mucho más probables, y la absorción de luz ultravioleta es más intensa.

Aunque el formaldehído es una molécula plana en su estado fundamental, en sus estados excitados tiene una estructura piramidal tanto en estado S_1 (figura 18.9b) como en T_1. La promoción de un electrón no enlazante a un orbital antienlazante C—O alarga el enlace, y modifica la estructura molecular.

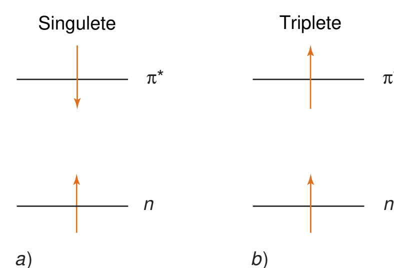


Figura 18.11 Diagrama de los dos posibles estados electrónicos originados en la transición $n \rightarrow \pi^*$. *a*) Estado singulete excitado, S_1. *b*) Estado triplete excitado, T_1.

Estados vibracionales y rotacionales del formaldehído

La absorción de radiación ultravioleta o visible eleva electrones a estados de mayor energía en la molécula del formaldehído. Las radiaciones infrarroja y de microondas no tienen suficiente energía para inducir transiciones electrónicas, pero pueden modificar el estado vibracional o rotacional de la molécula.

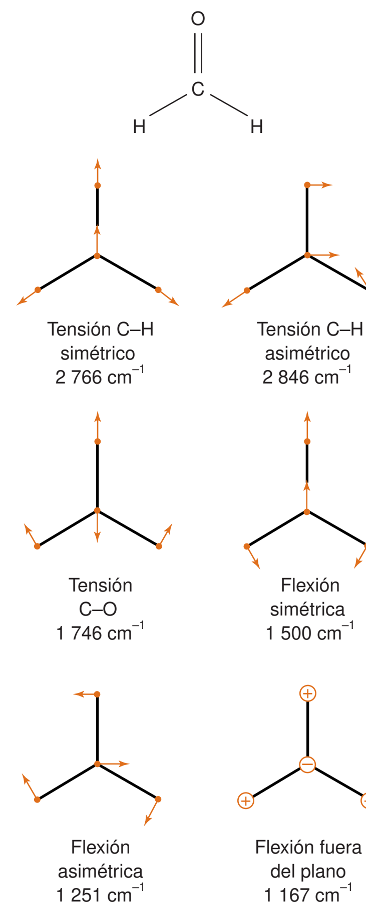


Figura 18.12 Las seis formas de vibración del formaldehído. El número de onda de la radiación infrarroja necesaria para estimular cada uno de estos estados viene dado en unidades de centímetros inversos, cm^{-1}.

Una molécula no lineal de n átomos tiene $3n - 6$ modos vibracionales, y tres rotaciones posibles. Una molécula lineal puede girar alrededor de sólo dos ejes; tiene, por tanto, $3n - 5$ modos vibracionales y dos rotaciones.

La vibración de tensión C—O del formaldehído disminuye desde 1746 cm^{-1}, en el estado S_0, a 1183 cm^{-1} en el estado S_1, porque la fuerza del enlace C—O disminuye cuando el orbital antienlazante π^* es ocupado.

Los hornos de microondas calientan los alimentos porque comunican energía rotacional a las moléculas de agua que hay en el alimento.

Cada átomo de formaldehído puede moverse a lo largo de los tres ejes en el espacio, de modo que la molécula puede moverse de 4×3 modos distintos. Tres de de estos movimientos corresponden a la traslación de toda la molécula en la dirección de los ejes x, y y z. Otros tres movimientos corresponden a la rotación en torno a los ejes x, y y z de la molécula. Los seis movimientos restantes representan las vibraciones de la molécula que aparecen en la figura 18.12.

Cuando el formaldehído absorbe un fotón de infrarrojos, de un número de onda 1746 cm^{-1} (= 20,89 kJ/mol), se estimula la vibración de flexión C—O de la figura 18.12, aumentando la amplitud de las oscilaciones de los átomos, lo mismo que la energía de la molécula.

El espaciado entre niveles energéticos rotacionales de una molécula es menor que el de los niveles vibracionales. Una molécula en estado rotacional fundamental podría absorber fotones de microondas de energía de 0,029 07 ó 0,087 16 kJ/mol (longitudes de onda 4,115 ó 1,372 mm), pasando así a los dos estados excitados de mínima energía. La absorción de radiación de microondas hace que la molécula gire más rápidamente que en su estado fundamental.

Combinación de transiciones electrónicas, vibracionales y rotacionales

Las transiciones vibracionales normalmente van unidas a transiciones rotacionales. Las transiciones electrónicas van unidas a transiciones rotacionales y vibracionales.

En general, cuando una molécula absorbe luz de suficiente energía para provocar una transición electrónica, ocurren también **transiciones vibracionales** y **rotacionales**, es decir, se producen cambios en los estados vibracionales y rotacionales. El formaldehído puede absorber un fotón con la energía suficiente para provocar los siguientes cambios: (1) una transición del estado electrónico S_0 al S_1, (2) cambio de la energía vibracional desde el estado vibracional fundamental del estado S_0 al estado vibracional del estado S_1; y (3) transición de un estado rotacional de S_0 a un estado rotacional diferente de S_1.

Las bandas de absorción electrónica, de ordinario, son muy anchas (figura 18.7), porque son posibles muchos niveles vibracionales y rotacionales distintos, con pequeños sal-

tos de energía. Una molécula puede absorber fotones dentro de una amplia gama de energía, y además pasar del estado electrónico fundamental a un determinado estado excitado electrónico.

¿Qué le ocurre a la energía absorbida?

Supongamos que la absorción hace pasar a una molécula desde el estado electrónico fundamental, S_0, a un estado vibracional y rotacional excitado del estado electrónico excitado S_1 (figura 18.13). Normalmente, el primer proceso después de esta absorción es una *relajación vibracional,* hasta el estado vibracional más bajo del estado S_1. En esta transición *no radiante*, señalada en la figura por R_1 en la figura 18.13, la energía vibracional se comunica a otras moléculas (por ejemplo, al disolvente) mediante colisiones, sin emitir un fotón. El resultado neto es convertir parte de la energía del fotón absorbido en calor, que se transmite por todo el entorno.

En el nivel S_1 pueden ocurrir varias cosas. La molécula podría pasar al estado vibracional más excitado de S_0, de la misma energía que S_1. Esto se llama *conversión interna* (IC). Desde este estado excitado, la molécula podría volver de nuevo a su estado vibracional fundamental, transfiriendo su energía a moléculas vecinas a través de colisiones. Este proceso no radiante está indicado en la figura por R_2. Si una molécula sigue el camino A-R_1-IC-R_2, que aparece en la figura 18.13, toda la energía del fotón se habrá convertido en calor.

La *conversión interna* es una transición no radiante entre estados del mismo número cuántico de espín (por ejemplo, $S_1 \rightarrow S_0$).

Alternativamente, la molécula podría pasar de S_1 a un estado excitado vibracional de T_1. Este proceso se llama *cruce entre sistemas* (ISC, *intersystem crossing*). Después de una relajación vibracional no radiante R_3, la molécula se encuentra en el nivel vibracional más bajo de T_1. Desde aquí, la molécula puede experimentar un segundo cruce dentro del sistema a S_0, seguido de una relajación no radiante R_4. Todos los procesos mencionados hasta ahora convierten simplemente luz en calor.

El *cruce entre sistemas* es una transición no radiante entre estados de distinto número cuántico de espín (por ejemplo, $T_1 \rightarrow S_0$).

En cambio, desde S_1 o T_1, una molécula podría relajarse a S_0 emitiendo un fotón. La transición radiante $S_1 \rightarrow S_0$ se llama **fluorescencia** (recuadro 18.2), y la transición radiante $T_1 \rightarrow S_0$, **fosforescencia**. Las velocidades relativas de la conversión interna, del cruce dentro del sistema, de la fluorescencia y de la fosforescencia dependen de la molécula del disolvente, y de las condiciones de temperatura y presión. En la figura 18.13, la energía de fosforescencia es menor que la de fluorescencia, y por tanto la fosforescencia se presenta a longitudes de ondas mayores que la fluorescencia. La figura 18.14 muestra ejemplos de fluorescencia y fosforescencia.

La *fluorescencia* es la emisión de un fotón durante una transición entre estados con los mismos números cuánticos de espín (por ejemplo, $S_1 \rightarrow S_0$).
La *fosforescencia* es la emisión de un fotón durante una transición entre estados con diferentes números cuánticos de espín (por ejemplo, $T_1 \rightarrow S_0$).

La fluorescencia y fosforescencia son relativamente raras. Por lo general, las moléculas decaen del estado excitado por transiciones no radiantes. El *tiempo de vida* de la fluorescencia siempre es muy corto (10^{-8} a 10^{-4} s). El tiempo de vida de la fosforescencia es mucho mayor (10^{-4} a 10^{2} s). Esto significa que la fosforescencia es aún más rara que la fluorescencia, porque una molécula en el estado T_1 tiene más probabilidades de experimentar cruce dentro del sistema a S_0 antes que se produzca fosforescencia.

El *tiempo de vida* de un estado es el tiempo necesario para que su población disminuya a un valor 1/e de su valor inicial, donde e es la base de los logaritmos naturales.

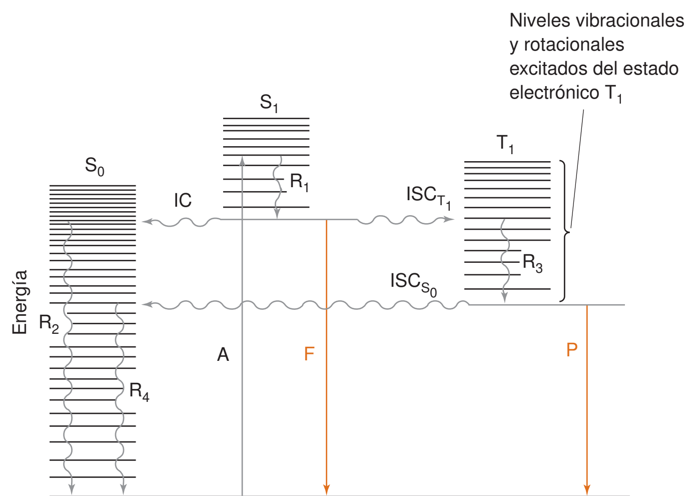


Figura 18.13 Procesos físicos que pueden ocurrir cuando una molécula absorbe un fotón ultravioleta o visible. S_0 es el estado electrónico fundamental; S_1 y T_1 son los estados singulete y triplete excitados más bajos, respectivamente. Las flechas rectas representan procesos en que intervienen fotones, y las flechas onduladas son transiciones no radiantes. A, absorción; F, fluorescencia; P, fosforescencia; IC, conversión interna; ISC, cruce entre sistemas; R, relajación vibracional. F y P pueden terminar en cualquier nivel vibracional de S_0, no necesariamente en el de mínima energía.

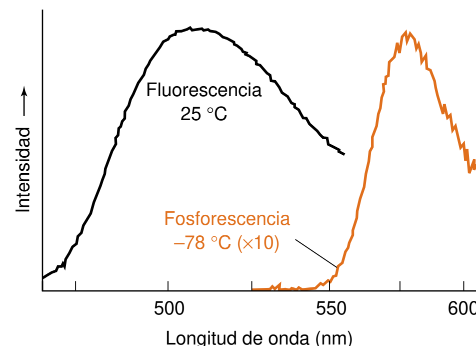


Figura 18.14 Ilustración experimental de que la fosforescencia se presenta a un nivel de energía inferior que la fluorescencia en la misma molécula. La señal de fosforescencia es aproximadamente 10 veces más débil que la de fluorescencia y sólo se observa cuando la muestra se enfría. [Tomado de J. C. Fister III, J. M. Harris, D. Rank y W. Wacholtz, «Molecular Photophysics of Acridine Yellow Studied by Phosphorescence and Delayed Fluorescence», *J. Chem. Ed.*, **1997**, *74*, 1208.]

18.6 Luminescencia

La fluorescencia y la fosforescencia son ejemplos de **luminiscencia**, que es todo fenómeno de emisión de luz desde cualquier estado excitado de una molécula. Las medidas de luminiscencia son, de por sí, más sensibles que las medidas de absorción. Imaginemos que estamos de noche en un estadio; las luces se apagan, pero cada uno de los 50 000 hinchas sostienen una vela. Si 500 de ellos apagan la vela, casi pasará desapercibido. Imaginemos ahora que el estadio está totalmente a oscuras, y que 500 personas de repente encienden sus velas. En este caso, el efecto es espectacular. El primer ejemplo es semejante a una variación de transmitancia de 100% a 99%, que equivale a una absorbancia de $-\log 0{,}99 = 0{,}004\,4$. Resulta difícil medir una absorbancia tan pequeña, porque el fondo es muy intenso. El segundo ejemplo es equivalente a observar la fluorescencia de un 1% de las moléculas de una muestra. Sobre un fondo oscuro, la fluorescencia resalta mucho.

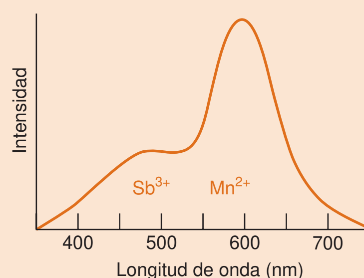
La luminiscencia es tan sensible que puede detectar *moléculas individuales*.[13]

Relación entre espectros de absorción y de emisión

La figura 18.13 muestra que la fluorescencia y la fosforescencia se presentan a una energía menor que la de absorción (la energía de *excitación*). Es decir, las moléculas emiten radia-

Recuadro 18.2 Fenómenos de fluorescencia existen por doquier

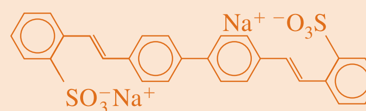
Una lámpara de fluorescencia es un tubo de vidrio lleno de vapor de mercurio; las paredes interiores están cubiertas de un *fósforo* (sustancia luminiscente) que consiste en un halofosfato de calcio ($Ca_5(PO_4)_3F_{1-x}Cl_x$), dopado con Mn^{2+} y Sb^{3+}. Los átomos de mercurio, que han pasado a un estado excitado por la corriente eléctrica que circula por la lámpara, emiten sobre todo radiación ultravioleta a 254 y 185 nm. La radiación es absorbida por el Sb^{3+}, y parte de la energía pasa al Mn^{2+}. El Sb^{3+} emite luz azul, y el Mn^{2+} emite luz amarilla, de modo que la emisión combinada aparece blanca. El espectro de emisión se muestra abajo.



Espectro de emisión del fósforo usado en lámparas fluorescentes. [Tomado de J. A. DeLuca, «An Introduction to Luminescence in Organic Solids», *J. Chem. Ed.*, **1980**, *57*, 541.

Una luz fluorescente de 13 W de bajo consumo (de casquillo estándar) proporciona la misma luz que una bombilla de 60 W. El tiempo de vida esperado de una lámpara fluorescente es de 10 000 h, mientras que el de la lámpara incandescente es de 750 h. A pesar de que son más caras, las lámparas fluorescentes ahorran mucha cantidad de electricidad y dinero durante su tiempo de vida.

La mayoría de los tejidos blancos también emiten fluorescencia. Puede ser divertido encender una lámpara de ultravioleta en una habitación oscura, donde haya gente (*advirtiendo que no hay que mirar directamente a la lámpara*). Se podrá descubrir una sorprendente cantidad de emisión procedente de tejidos blancos (camisas, pantalones, cordones de zapatos, y muchas más prendas) que contienen compuestos fluorescentes, intensificando así su blancura. También presentan fluorescencia los dientes y zonas recién frotadas de la piel, en las que no se observa ningún deterioro superficial. Se pueden encontrar otras excelentes demostraciones de fluorescencia y fosforescencia.[12]



Blanqueador fluorescente de un detergente de lavadora

ción de longitud de onda mayor que la de la radiación absorbida. Como ejemplos, se pueden ver la figura 18.15 y la lámina en color 17.

La figura 18.16 muestra que la energía de la emisión es menor que la de absorción, y explica por qué el espectro de emisión es, aproximadamente, la imagen especular del espectro de absorción. En el espectro de absorción, la longitud de onda λ_0 corresponde a la transición desde el nivel fundamental vibracional de S_0 al nivel vibracional más bajo de S_1. Los máximos de absorción de mayor energía (menor longitud de onda) corresponden a la transición de S_0 a S_1, acompañada de absorción de uno o más cuantos de energía vibracional. Por lo general, en disolventes polares, la estructura vibracional se ensancha tanto que no se aprecia, y sólo se observa una banda ancha de absorción. En la figura 18.15, el disolvente es ciclohexano, que no es polar, y la estructura vibracional se ve claramente.

Después de una absorción, la molécula excitada vibracionalmente al nivel S_1 se relaja de nuevo hacia nivel vibracional más bajo de S_1, antes de emitir radiación. La emisión desde S_1 puede llevar a cualquier nivel vibracional de S_0. La transición de máxima energía ocurre a λ_0, siguiendo una serie de picos de mayor longitud de onda. Los espectros de absorción y de emisión se relacionan, aproximadamente, como un objeto a su imagen en un espejo, si el espaciado de los niveles vibracionales no son muy distintos y las probabilidades de las transiciones son parecidas.

Las transiciones de la figura 18.15 (y luego las de la figura 18.20) no coinciden exactamente. En el espectro de emisión, λ_0 se presenta a una energía algo menor que en el espectro de absorción. La razón de eso se explica en la figura 18.17. Cuando una molécula absorbe energía se encuentra inicialmente en su estado electrónico fundamental, S_0. La molécula tiene cierta geometría y solvatación. Supongamos que el estado excitado es S_1. En un primer momento, cuando una molécula absorbe energía continúa teniendo la geometría y solvatación de S_0. Pero una vez excitada, la geometría y solvatación cambian pronto a formas o valores favorables al estado S_1. Esta reestructuración debe disminuir la energía de la molécula excitada. Cuando una molécula en estado S_1 emite fluorescencia vuelve al estado S_0, pero retiene la geometría y solvatación de S_1. Esta configuración inestable debe tener una energía mayor que la de una molécula S_0 con geometría y solvatación

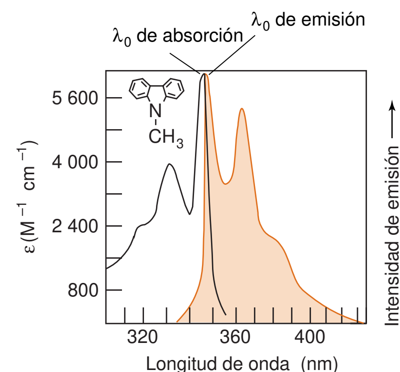


Figura 18.15 Espectros de absorción (de raya negra) y de emisión (raya en color) de una disolución de *N*-metilcarbazol en ciclohexano, donde se ilustra la relación aproximada de imagen especular que hay entre absorción y emisión. [Tomado de I. B. Berlman, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules* (Nova York: Academic Press, 1971).]

Las transiciones electrónicas son tan rápidas, en relación con las transformaciones nucleares, que cada átomo prácticamente conserva su posición y momento, antes y después de una transición. Esto se llama *principio de Franck-Condon*.

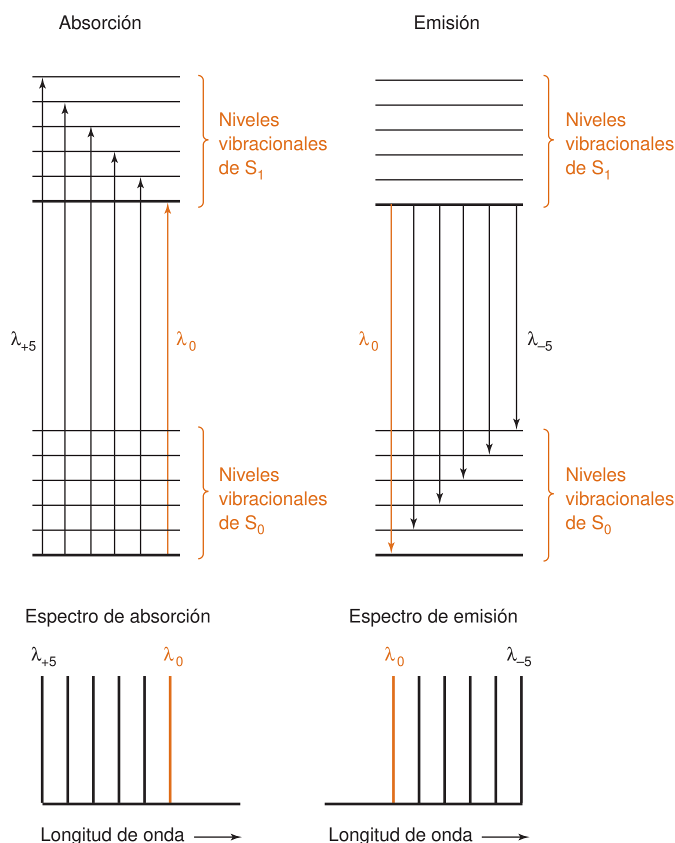


Figura 18.16 Diagrama de niveles energéticos que explica la estructura de los espectros de absorción y de emisión, y por qué un espectro es, aproximadamente, la imagen especular del otro. En absorción, la longitud de onda λ_0 corresponde a la transición de mínima energía, y λ_{+5} al de máxima energía. En la emisión, λ_0 corresponde a la transición de máxima energía, y λ_{-5} al de mínima energía.

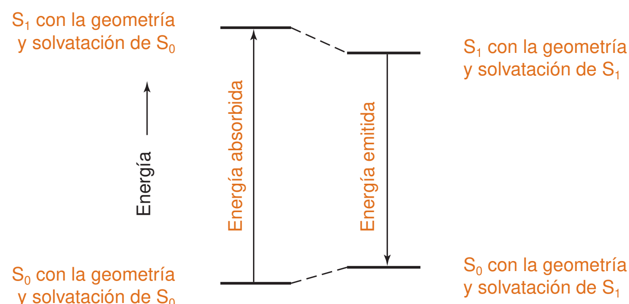


Figura 18.17 Diagrama que muestra por qué no se superponen exactamente las transiciones λ_0 en las figuras 18.15 y 18.20.

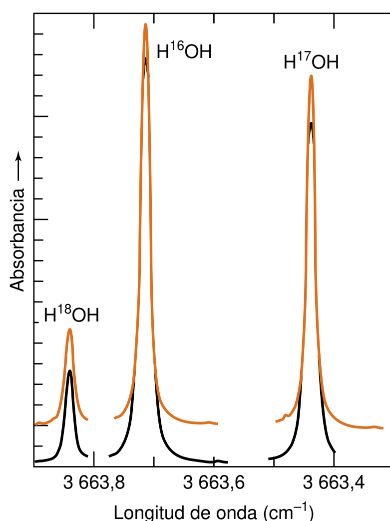


Figura 18.18 Espectroscopia láser de vapor de agua, donde se ven las transiciones rotacionales individuales de $H_2{}^{16}O$, $H_2{}^{17}O$ i $H_2{}^{18}O$. El trazo superior se debe a una muestra de agua patrón y el inferior al de una muestra desconocida. Las absorbacias relativas de los picos de los dos espectros proporcionan las relaciones isotópicas con una exactitud del 0,1%. [E. R. Th. Kerstel, R. van Trigt, N. Dam, J. Reuss y H. A. J. Meijer, «Simultaneous Determination of $^2H/^1H$, $^{17}O/^{16}O$, and $^{18}O/^{16}O$ Isotope Abundance Ratios in Water by Means of Laser Spectrometry», *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 5297.]

de S_0. El resultado neto que aparece en la figura 18.17 es que la energía de emisión λ_0 es menor que la energía de excitación λ_0.

Los espectros de muestras en disolución son más anchos, porque las moléculas absorbentes están rodeadas por moléculas de disolvente, orientadas de forma distinta y que crean estados de energía ligeramente distintos de las moléculas absorbentes. Las moléculas aisladas en fase gaseosa, que no están en íntimo contacto con otras moléculas próximas, y que tienen un número limitado de niveles de energía, presentan absorciones muy netas. En la figura 18.18 se pueden distinguir fácilmente cada una de las transiciones rotacionales de los gases $H_2{}^{16}O$, $H_2{}^{17}O$ y $H_2{}^{18}O$, que están separados entre sí tan solo 0,2 cm^{-1}. Se requiere un láser de IR sintonizado como fuente de luz, de una anchura de línea suficientemente estrecha, para obtener este espectro. A partir de la absorbancia de cada pico se pueden medir las cantidades relativas de cada isótopo. Las relaciones isotópicas de núcleos sacados de hielo polar proporcionan un registro de la temperatura de la Tierra a lo largo de 250 000 años (recuadro 18.3). La espectrometría de masas (capítulo 22) se usa normalmente para medir relaciones isotópicas. Pero también se puede utilizar la espectroscopia láser para este fin, como se muestra en la figura 18.18.

Espectros de excitación y de emisión

En la figura 18.19 se ilustra la técnica de emisión. Se selecciona una longitud de onda de excitación (λ_{ex}) mediante un monocromador, y se observa la luminiscencia a través de un segundo monocromador, colocado de ordinario a 90° respecto a la luz incidente. Si se mantiene la longitud de onda de excitación fija, y se registra la radiación emitida, se obtiene un **espectro de emisión**. Un espectro de emisión es la representación de la intensidad de emisión frente a la longitud de onda.

Un **espectro de excitación** se obtiene variando la longitud de onda de excitación, y midiendo la luz emitida a una longitud de onda determinada (λ_{em}). Un espectro de excitación es la representación de la intensidad de emisión frente a la longitud de onda de exci-

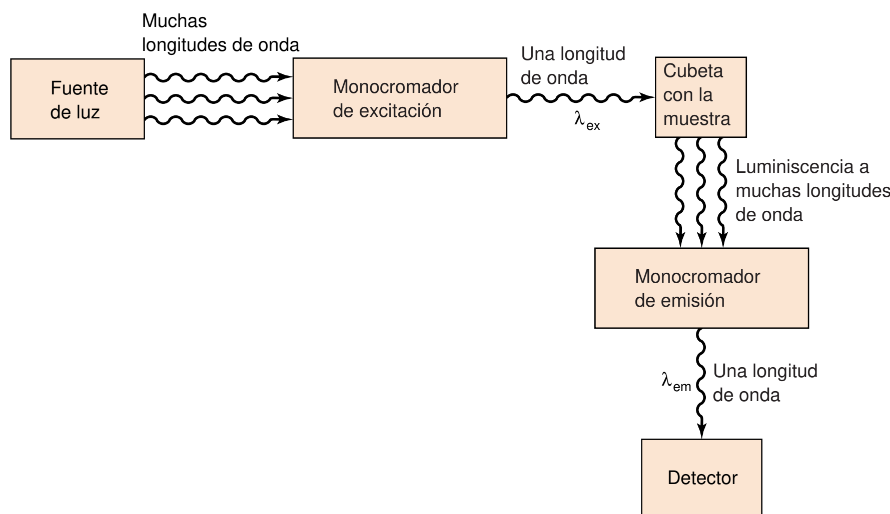


Figura 18.19 Componentes esenciales de un aparato de luminiscencia. Se irradia la muestra a una longitud de onda, y se observa la emisión en un intervalo de longitudes de onda. El monocromador de excitación selecciona la longitud de onda de excitación (λ_{ex}), y el monocromador de emisión selecciona una longitud de onda (λ_{em}) que se observa en un momento dado.

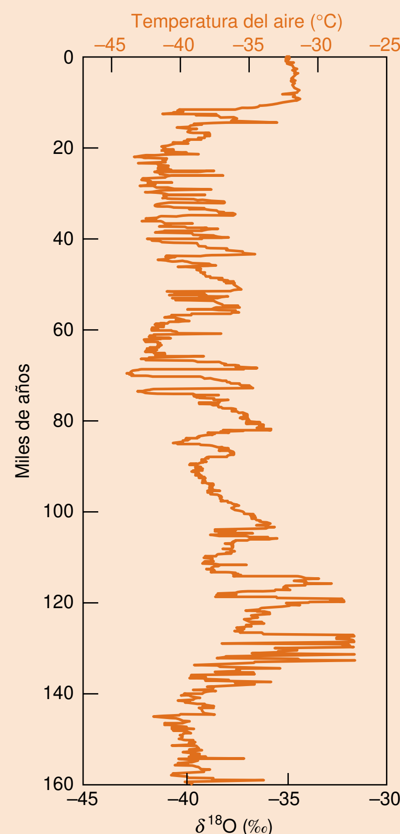
Recuadro 18.3 Inestabilidad del clima de la Tierra

El O_2 natural consta de 99,8% de ^{16}O, 0,2% de ^{18}O, y 0,04% $H_2{}^{18}O$. Pequeñas variaciones de la relación isotópica en el H_2O de los océanos, la atmósfera, la lluvia y la nieve dependen de la temperatura local. Cuanto más caliente es el aire, más enriquecido está en $H_2{}^{18}O$. El contenido de ^{18}O de la nieve conservada en los glaciares constituye un registro de las temperaturas del aire de los últimos 250 000 años. Este registro se puede leer en los núcleos de 2 km de longitud sacados de las capas de hielo de Groenlandia y la Antártida. La profundidad de un empaquetado de hielo es correlativa con la edad en años mediante una variedad de medidas.

La figura muestra las variaciones en el contenido de ^{18}O del hielo depositado en Groenlandia durante los últimos 160 000 años. Las cantidades medidas son profundidad del hielo y $\delta^{18}O$, definida como $1000 \times [R_{hielo} - R_{ref}]/R_{ref}$, donde R_{hielo} es el cociente $^{18}O/^{16}O$ y R_{ref} es el cociente $^{18}O/^{16}O$ del material de referencia, que es el agua de mar actual. $\delta^{18}O$ es el cambio del cociente $^{18}O/^{16}O$ entre el hielo y el material de referencia, medido en partes por mil (‰). Las cantidades deducidas son edad del hielo y temperatura del aire cuando cayó la nieve.

Durante los últimos 10 000 años hubo un estado de alta temperatura excepcionalmente estable. Durante la mayoría de los registros de núcleos de hielo la temperatura pasó rápidamente entre dos «fases climáticas casi estacionarías».[14] Entre 20 000 y 80 000 años atrás, la temperatura más cálida era de alrededor de −35 °C y la temperatura más fría alrededor de −42 °C. Las transiciones entre los dos climas tuvieron lugar en tan solo 10-20 años, y cada clima duró entre 70 años y 5000 años.

Cambios parecidos se han observado en otros registros geológicos terrestres y marítimos en la región del Atlántico Norte, pero no en el Antártico. Se cree que cambios de circulación en el océano Atlántico Norte han sido el determinante de los cambios climáticos.



Contenido de ^{18}O del núcleo de hielo sacado de la localidad Summit en la parte central de Groenlandia. [Tomado de M. ANKLIN et al.,«Climate Instability During the Last Interglacial Period Recorded in the GRIP Ice Core», *Nature,* **1993,** *364,* 203.]

tación (figura 18.20). *Un espectro de excitación se parece muchísimo a un espectro de absorción,* porque cuanto mayor es la absorbancia a la longitud de onda de excitación, más moléculas pasan al estado excitado, y mayor es la emisión que se observa.

Espectro de emisión: λ_{ex} constante y λ_{em}
Espectro de excitación: λ_{ex} variable y λ_{em}

En la espectroscopia de emisión se mide la intensidad de la radiación emitida, y no la fracción de irradiancia que llega al detector. Puesto que la respuesta del detector varía con

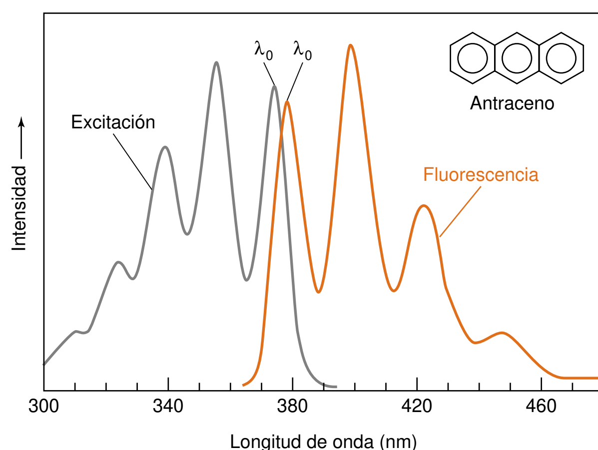


Figura 18.20 Los espectros de excitación y emisión del antraceno presentan la misma relación de objeto-imagen en un espejo que los espectros de absorción y de emisión de la figura 18.15. El espectro de excitación es casi igual que el espectro de absorción. [Tomado de C. M. BYRON y T. C. WERNER, «Experiments in Synchronous Fluorescence Spectroscopy for the Undergraduate Instrumental Chemistry Course», *J. Chem. Ed.,* **1991**, *68*, 433.]

la longitud de onda, el espectro de emisión registrado no es un verdadero perfil de la intensidad de emisión frente a la longitud de onda de emisión. En medidas analíticas que utilizan una única longitud de onda de emisión, este efecto no tiene importancia. Si se precisa el verdadero perfil, es necesario calibrar el detector teniendo en cuenta la influencia que tiene en la respuesta la longitud de onda.

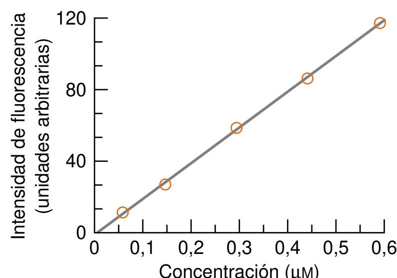


Figura 18.21 Curva de calibrado lineal de la fluorescencia de antraceno medida a la longitud de onda del máximo de fluorescencia. [C. M. BYRON y T. C. WERNER, «Experiments in Synchronous Fluorescence Spectroscopy for the Undergraduate Instrumental Chemistry Course», *J. Chem. Ed.*, **1991**, *68*, 433.]

Luminiscencia en Química Analítica

Si la absorbancia de una disolución es pequeña a las longitudes de onda de excitación y de emisión, la intensidad de emisión es proporcional a la irradiancia de la luz incidente (P_0) y a la concentración de la especie emisora (c):

Relación entre la intensidad de emisión y la concentración:

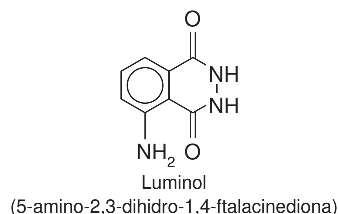
$$I = kP_0c \qquad (18.7)$$

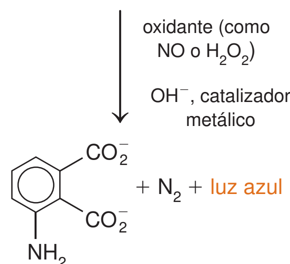
Del mismo modo que la ecuación de Beer nos dice que la absorbancia es proporcional a la concentración, la ecuación 18.7 nos dice que, en medidas analíticas de emisión, la emisión es proporcional a la concentración (figura 18.21). Las muestras del blanco invariablemente dispersan la luz y deben medirse en cada análisis.

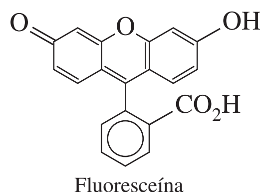
La relación que existe entre I y P_0 significa que al duplicar la irradiancia incidente se duplicará la intensidad de emisión (hasta cierto punto). Por el contrario, duplicando P_0 no se observa efecto en la absorbancia, que es una *relación* de dos intensidades. La sensibilidad de un análisis por luminiscencia se puede aumentar, simplemente, aumentando la potencia de la radiación incidente. La ecuación 18.7 deja de cumplirse si la muestra absorbe demasiada luz. Las medidas de luminiscencia tienen interés en análisis de trazas, cuando la absorbancia es demasiado pequeña para poder ser medida.

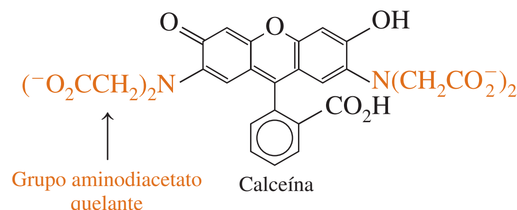
La intensidad de emisión no es proporcional a la concentración de analito a concentraciones altas, o en presencia de cantidades importantes de otras especies absorbentes. Otros problemas sobre el capítulo 18, y que tratan este asunto, se encuentran en www.whfreeman.com/qca

Algunos compuestos como la riboflavina (vitamina B2)[15], muchas drogas, compuestos aromáticos policíclicos (una clase importante de sustancias cancerígenas) son naturalmente fluorescentes y se pueden analizar directamente. La mayoría de los compuestos no son luminiscentes de por sí. Sin embargo, acoplándolos a una molécula fluorescente se puede conseguir una mayor sensibilidad en los análisis. La *fluoresceína* es un compuesto muy fluorescente, y que se puede acoplar a muchas moléculas con fines analíticos. Marcadores fluorescentes, con propiedades de huella dactilar, son una potente herramienta en análisis forense.[16] El Ca^{2+} se puede medir por la fluorescencia de un complejo que forma con un derivado de la fluoresceína llamado calceína.









La **quimiluminiscencia**—emisión de luz producida por una reacción química— es útil en análisis químico. La luz de la luciérnaga se debe a un fenómeno de quimiluminiscencia.[17] Por ejemplo, las variaciones de la concentración de Ca^{2+} dentro de orgánulos celulares, como las mitocondrias, se pueden registrar observando la luz emitida cuando el Ca^{2+} se une a la proteína ecuorina, que se obtiene de la medusa.[18] El óxido nítrico (NO), que es una molécula sencilla que transmite señales entre células, se puede medir a concentraciones de ppb en la respiración humana por su reacción quimiluminiscente con el compuesto luminol.[19]

Términos importantes

Absorbancia	Enmascaramiento	Espectrofotometría	Fluorescencia
Absortividad molar	Espectro de absorción	Estado excitado	Fosforescencia
Blanco de los reactivos	Espectro de emisión	Estado fundamental	Fotón
Cromóforo	Espectro de excitación	Estado singulete	Frecuencia
Cubeta	Espectro electromagnético	Estado triplete	Hercio

Índice de refracción
Irradiancia
Ley de Beer
Longitud de onda
Luminiscencia
Luz monocromática
Monocromador
Número de onda
Orbital molecular
Quimiluminiscencia
Transición electrónica
Transición rotacional
Transición vibracional
Transmitancia

Resumen

Se puede concebir la luz como ondas de longitud de onda (λ) y frecuencia (ν), que cumplen la importante relación $\lambda\nu = c$, donde c es la velocidad de la luz. Alternativamente, se la puede concebir como fotones, cuya energía (E) viene dada por $E = h\nu = hc/\lambda = hc\tilde{\nu}$, donde h es la constante de Planck y $\tilde{\nu}$ $(=1/\lambda)$ es el número de onda. La absorción de luz normalmente se mide por la absorbancia (A), o la transmitancia (T), definidas como $A = \log (P_0/P)$ y $T = P/P_0$, donde P_0 es la irradiancia incidente, y P es la irradiancia emergente. La espectroscopia de absorción es útil en análisis cuantitativo, porque la absorbancia es proporcional a la concentración de la especie absorbente, en disoluciones diluidas (ley de Beer: $A = \varepsilon bc$. En esta ecuación, b es el camino óptico, c es la concentración, y ε es la absortividad molar (una constante de proporcionalidad).

Los componentes básicos de un espectrofotómetro son una fuente de radiación, un monocromador, una cubeta para la muestra, y un detector. En espectrofotometría de doble haz, la luz pasa alternadamente a través de las cubetas de la muestra y de la referencia, mediante el giro de un cortador del haz, y se comparan continuamente los haces de luz emergentes de cada una de ellas, para medir la absorbancia. Para minimizar los errores en espectrofotometría, las muestras no deben contener partículas, las cubetas deben estar limpias, y se deben colocar de forma reproducible en el portacubetas. Las medidas se deben hacer a la longitud de onda del máximo de absorción. Los errores instrumentales tienden a ser mínimos si la absorbancia se encuentra en el intervalo $A \approx 0{,}4$–$0{,}9$.

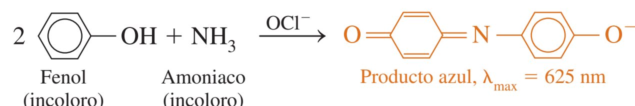
Cuando una molécula absorbe luz, pasa a un estado excitado, del cual puede volver al estado fundamental por procesos no radiantes, o por fluorescencia (emisión singulete → singulete), o por fosforescencia (emisión triplete → singulete). Cualquier forma de luminiscencia es potencialmente útil para análisis cuantitativo, porque la intensidad de emisión es proporcional a la concentración de la muestra a concentraciones bajas. Un espectro de excitación (representación de la intensidad de emisión frente a la longitud de onda de excitación) se parece a un espectro de absorción (representación de absorbancia frente a longitud de onda). Los espectros de emisión (una representación de la intensidad de emisión frente a la longitud de onda de excitación) se observan a una energía menor que los espectros de absorción, y se parecen a su imagen en un espejo. Una molécula que no es fluorescente se puede determinar uniéndola a un grupo fluorescente. La luz emitida de una radiación química —quimiluminiscencia— también se puede usar en análisis cuantitativo.

Ejercicios

18.A. ***a***) ¿Qué valor de absorbancia corresponde a 45,0% T?
b) Si una disolución 0,010 0 M presenta un 45,0% de T a una cierta longitud de onda, ¿cuál será el porcentaje de transmitancia de una disolución 0,020 0 M de la misma sustancia?

18.B. ***a***) Una disolución $3{,}96 \times 10^{-4}$ M de un compuesto A tiene una absorbancia de 0,624 a 238 nm en una cubeta de 1,00 cm; el blanco que contiene sólo el disolvente tiene una absorbancia de 0,029 a la misma longitud de onda. Hallar la absortividad molar del compuesto A.
b) La absorbancia de una disolución problema del compuesto A en el mismo disolvente y cubeta fue 0,375 a 328 nm. Hallar la concentración de A en el problema.
c) Una disolución concentrada del compuesto A en el mismo disolvente se diluye de su volumen inicial de 2,00 mL a un volumen final de 25,0 mL, y entonces tiene una absorbancia de 0,733. ¿Cuál es la concentración de A en la disolución concentrada?

18.C. ***a***) El amoniaco se puede determinar espectrofotométricamente por reacción con fenol en presencia de hipoclorito (ClO^-)



Una muestra de 4,37 mg de proteína se digiere químicamente para convertir su nitrógeno en amoniaco, y a continuación se diluye a 100,0 mL. Se pasan 10,0 mL de la disolución resultante a un matraz aforado de 50 mL y se tratan con 5 mL de disolución de fenol y 2 mL de disolución de hipoclorito sódico. Se diluye la muestra a 50,0 mL, y se mide la absorbancia a 625 nm, en una cubeta de 1,00 cm, al cabo de 30 minutos. Como referencia se prepara una disolución estándar con 0,010 0 g de NH_4Cl (MF 53,49) disueltos en 1,00 L de agua. A continuación, 10,0 mL de este patrón se colocan en un matraz volumétrico de 50 mL, y se analiza de la misma manera que el problema. Se prepara un blanco usando agua destilada en lugar de muestra.

Muestra	Absorbancia a 625 nm
Blanco	0,140
Referencia	0,308
Problema	0,592

a) Calcular la absortividad molar del producto azul.
b) Calcular el porcentaje en peso del N en la proteína.

18.D. El Cu^+ reacciona con la neocuproína para formar un complejo coloreado, $(\text{neocupro\'ina})_2Cu^+$, que tiene un máximo de absor-

bancia a 454 nm (apartado 18.4). La neocuproína es particularmente útil, porque reacciona con muy pocos metales. El complejo de cobre es soluble es 3-metil-1-butanol (alcohol isoamílico), un disolvente orgánico que es poco soluble en agua. En otras palabras, cuando se añade alcohol isoamílico al agua, se forman dos capas, de las cuales la inferior, más densa, es el agua. Si existe, todo el complejo (neocuproína)$_2$Cu$^+$ pasa a la fase orgánica. En este problema se supone que el alcohol isoamílico no se disuelve nada en agua, y que todo el complejo coloreado se encuentra en la fase orgánica. Suponer que se lleva a cabo el siguiente procedimiento

Paso 1. Se pulveriza una roca que contiene cobre y se extrae todo el metal con un ácido fuerte. La disolución ácida se neutraliza con una base, y se lleva a 250,0 mL en un matraz A.

Paso 2. A continuación, 10,00 mL de la disolución se pasan al matraz B, y se tratan con 10,00 mL de un agente reductor, que reduce todo el Cu^{2+} a Cu^+. Después, se añaden 10,00 mL de tampón para llevar el pH a un valor adecuado para la formación del complejo con neocuproína.

Paso 3. Después, se toman 15,00 mL de esa disolución y se colocan en el matraz C. Al matraz se añaden 10,00 mL de una disolución acuosa que contiene neocuproína y 20,00 mL de alcohol isoamílico. Después de agitar bien y dejar que se separen la fases, todo el complejo (neocuproína)$_2$Cu$^+$ se encuentra en la fase orgánica.

Paso 4. Se toman unos mililitros de la capa superior y se mide la absorbancia a 454 nm en una cubeta de 1,00 cm. Un blanco tratado con el mismo procedimiento da una absorbancia de 0,056.

a) Suponer que la roca contiene 1,00 mg de Cu. ¿Cuál será la concentración de Cu (mol/L) en la fase de alcohol isoamílico?

b) Si la absortividad molar del complejo (neocuproína)$_2$Cu$^+$ es $7{,}90 \times 10^3$ M cm^{-1}, ¿cuál será la absorbancia observada? Recordar que un blanco sometido al mismo procedimiento da una absorbancia de 0,056.

c) Una roca analizada del mismo modo da una absorbancia final de 0,874 (sin corregir el blanco). ¿Cuántos miligramos de Cu hay en la roca?

18.E. La figura de la página siguiente muestra un pico de absorción en el IR de disoluciones que contienen 10-50% de acetona ($[CH_3]_2C{=}O$) en agua. La forma del espectro puede variar algo de una mezcla a otra, observándose corrimientos de la *línea base* (línea de trazos) y de la posición del pico de absorbancia. La absorbancia de la línea base es la absorbancia del blanco, que se debe restar de la absorbancia de cada pico para obtener la absorbancia corregida.

a) Usando una regla milimétrica, medir con una aproximación de 0,1 mm, cuántos milímetros corresponden a 0,8 unidades de absorbancia (desde 0,4 a 1,2) en ordenadas (eje *y* del espectro).

b) Medir la altura corregida del pico correspondiente a acetona 50% v usando la distancia desde la línea base, marcada como «50%». Comparando las medidas de ***b*** y ***a***, hallar la absorbancia corregida del pico de acetona de 50% v. Por ejemplo, si 0,8 unidades de absorbancia son 58,4 mm, y la altura del pico es 63,7 mm, la absorbancia corregida se halla mediante la proporción

$$\frac{\text{Altura corregida de pico (mm)}}{\text{Longitud de 0,8 unidades de absorbancia (mm)}} = \frac{\text{absorbancia corregida del pico}}{\text{0,8 unidades de absorbancia}}$$

$$\frac{63{,}7\ \text{mm}}{58{,}4\ \text{mm}} = \frac{\text{absorbancia corregida del pico}}{\text{0,8 unidades de absorbancia}}$$

$$\text{absorbancia corregida del pico} = 0{,}873$$

c) En la figura se muestran las líneas base de acetona 10 y 50% v. Trazar las líneas base para los espectros de acetona del 20, 30, y 40% v. Usar el procedimiento de la parte ***b*** para hallar la absorbancia corregida de las disoluciones del 10-40% v.

d) Trazar una curva de calibrado, representando la absorbancia corregida frente al porcentaje en volumen de acetona. (Esta curva no pasa por el origen.)

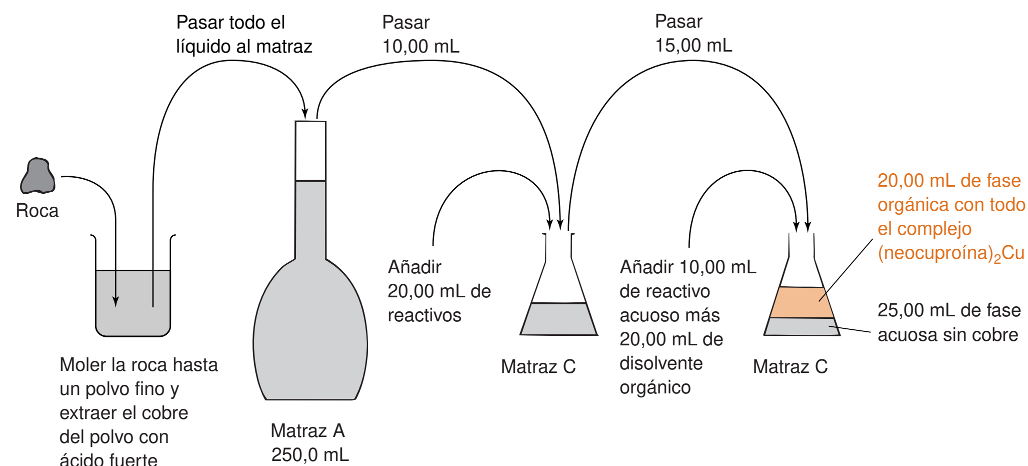
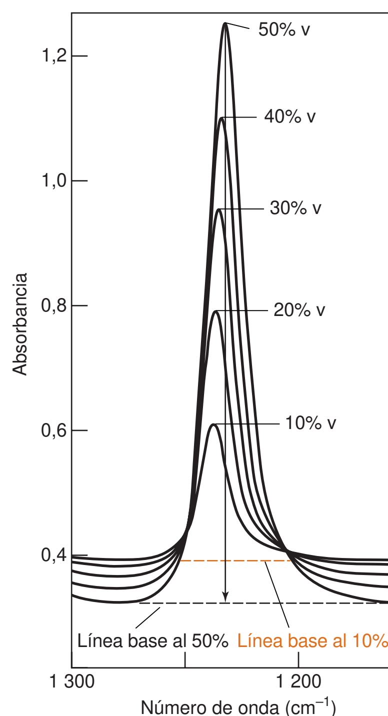


Figura del ejercicio 18.D



e) Hallar la ecuación de la mejor recta que pasa a través de los datos, usando el método de mínimos cuadrados.

f) Hallar el % vol de acetona en una disolución cuya absorbancia corregida es de 0,611. Usar la ecuación 5-14 para hallar la incertidumbre.

Figura para el ejercicio 18.E
Espectros de absorción IR de acetona 10-50% v en agua. La flecha vertical indica la absorbancia corregida de acetona 50% v, que se obtiene restando la absorbancia de la línea base de la del pico. [Espectros tomados de A. AFRAN,«FTIR Absorbance Linearity of Square Column Attenuated Total Reflectance», *Am. Lab.* febrer 1993, p. 40MMM.]

Problemas

Propiedades de la luz

18.1. Llenar los siguientes espacios en blanco.
a) Si se duplica la frecuencia de la radiación electromagnética, __________ la energía.
b) Si se duplica la longitud de onda, __________ la energía.
c) Si se duplica el número de onda, __________ la energía.

18.2. *a*) ¿Cuánta energía (en kJ) transporta un mol de fotones de luz roja de $\lambda = 650$ nm?
b) ¿Cuántos kJ transporta un mol de fotones de luz violeta de $\lambda = 400$ nm?

18.3. Calcular la frecuencia (en hercios), número de onda (en cm^{-1}) y la energía (en J/fotón y J/mol de fotones) de la luz visible de una longitud de onda de 562 nm.

18.4. ¿Qué procesos moleculares corresponden a las energías de microondas, IR, fotones visibles y UV?

18.5. La luz naranja característica producida por el sodio en una llama se debe a la intensa emisión llamada raya «D» del sodio. Esta «raya» en realidad es un doblete, cuyas longitudes de onda (medidas en el vacío) son 589,157 88 y 589,755 37 nm. El índice de refracción del aire en las proximidades de 589 nm es 1,000 292 6. Calcular la frecuencia, longitud de onda, y número de onda de cada componente de la raya «D», medida en el aire.

Absorción de luz y medida de aborbancias

18.6. Explicar la diferencia entre transmitancia, absorbancia y absortividad molar. ¿Cuál es proporcional a la concentración?

18.7. ¿Qué es un espectro de absorción?

18.8. ¿Por qué aparece de color rojo un compuesto cuyo máximo de absorción visible se presenta a 480 nm (azul-verde)?

18.9. ¿Por qué es más exacto medir absorbancias en el intervalo de 0,4 a 0,9?

18.10. La absorbancia de una disolución $2,31 \times 10^{-5}$ M de un compuesto es 0,822 a la longitud de onda de 266 nm, en una cubeta de 1,00 cm. Calcular la absortividad molar a 266 nm.

18.11. ¿Qué color se puede esperar tenga una disolución del ion Fe(ferrocina)$_3^{4-}$, que presenta un máximo de absorbancia en el visible a 562 nm?

18.12. Una muestra de 25,0 mL de vertidos que contienen hierro se acidifican con ácido nítrico, y se tratan con un exceso de KSCN para formar un complejo rojo. (El KSCN es incoloro.) La disolución se diluye luego a 100,0 mL, y se pone en una cubeta de camino óptico variable. Como disolución de comparación, se tratan 10,0 mL de una muestra de referencia de Fe^{3+} $6,80 \times 10^{-4}$ M con HNO_3 y KSCN, y se diluye a 50,0 mL. La referencia se coloca en una cubeta de 1,00 cm de camino óptico. La muestra del vertido da la misma absorbancia que la referencia cuando el camino óptico de su cubeta es 2,48 cm. ¿Cuál es la concentración de hierro en la muestra problema?

18.13. La *sección transversal de absorción,* en la ordenada del espectro de absorción del ozono que aparece al principio de este capítulo, se define mediante la relación

$$\text{transmitancia } (T) = e^{-n\sigma b}$$

donde n es el número de moléculas absorbentes por cm^3, σ es la sección transversal de absorción (cm^2), y b es el camino óptico (cm). El

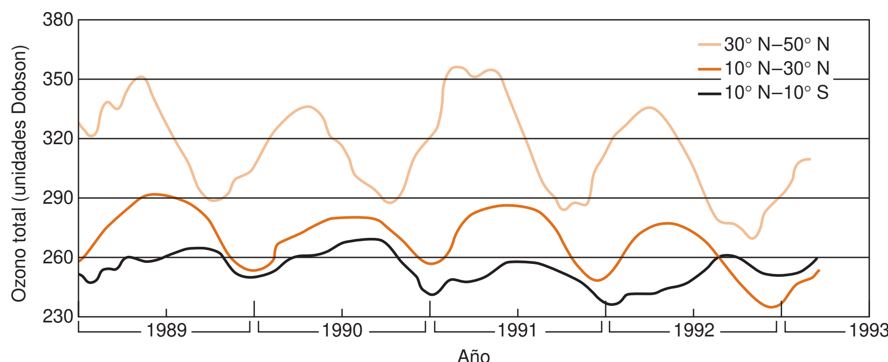


Figura para el problema 18.13: Variación del ozono atmosférico a diferentes latitudes. [Tomado de P. S. Zurer, *Chem. Eng. News* 24 May 1993, p. 8.]

contenido de ozono total en la atmósfera es aproximadamente 8×10^{18} moléculas por cm^2 de superficie terrestre (desde la superficie al final de la atmósfera). Si se comprimiera a una capa de 1 cm de espesor, la concentración sería 8×10^{18} moléculas/cm^3.

a) Usando el espectro del ozono que hay al principio del capítulo, estimar la transmitancia y la absorbancia de esta muestra de un cm^3 a 325 y 300 nm.

b) Las quemaduras del sol se producen por radiaciones entre 295 y 310 nm. En el centro de esta región, la transmitancia del ozono atmosférico es 0,14. Calcular la sección transversal de absorción para $T = 0{,}14$, $n = 8 \times 10^{18}$ moléculas/cm^3 y $b = 1$ cm. ¿En qué porcentaje aumenta la transmitancia, si la concentración de ozono disminuye en un 1% , pasando a $7{,}92 \times 10^{18}$ moléculas/cm^3?

c) El ozono atmosférico se mide en *unidades Dobson*, una de cuyas unidades equivale a $2{,}69 \times 10^{16}$ moléculas de O_3 encima de 1 cm^2 de superficie terrestre. (Una unidad Dobson se define como el espesor [en centésimas de milímetro] que ocuparía la columna de ozono si se comprimiera a una atmósfera de presión a 0 °C.) El gráfico de arriba muestra las variaciones de la concentración de ozono en función de la latitud y de la estación del año. Usando una sección transversal de absorción de $2{,}5 \times 10^{-5}$ cm^2, calcular la transmitancia en invierno y en verano a 30°/50° de latitud norte, a la cual en ozono varía entre 290 y 350 unidades Dobson. ¿En qué porcentaje es mayor la transmitancia de los rayos UV en invierno que en verano?

18.14. *Medida del calor de vaporización por espectrofotometría*. La presión de vapor de un líquido aumenta con la temperatura según la ecuación aproximada:

$$\ln P_{\text{vapor}} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT} + \text{constante}$$

donde ΔH_{vap} es el calor de vaporización (requerido para vaporizar un mol de líquido), y T es la temperatura en kelvins. En un intervalo limitado de temperatura, ΔH_{vap} es independiente de la temperatura. La absorbancia de una gas es proporcional a su presión: $A = kP_{\text{vap}}$, donde k es una constante que es casi independiente de la temperatura en un intervalo limitado de temperaturas. La absorbancia del vapor de tolueno en función de la temperatura varía conforme se muestra en la tabla siguiente.

Temperatura (K)	Absorbancia a 259,4 nm
307,7	0,473
306,7	0,460
303,0	0,366
299,3	0,313
298,9	0,298
293,8	0,227

De G. Marin-Puga, M. Guzman L. y F. Hevia, «Determination of Enthalpy of Vaporization of Pure Liquids by UV Spectrometry», *J. Chem. Ed.*, **1995**, *72*, 91.

a) A partir de un gráfico de log A frente a *1/T*, hallar el calor de vaporización del tolueno. ¿Cuáles son las unidades de ΔH_{vap}?

b) La presión de vapor del tolueno a 31,8 °C es de 40,0 torr. Hallar la absortividad molar si las medidas que se dan en la tabla estuvieran hechas en una cubeta de 1,00 cm.

Ley de Beer en análisis químico

18.15. ¿Con qué objeto se utiliza la neocuproína en la determinación de hierro en el suero?

18.16. Un compuesto de masa molecular 292,16 se disuelve en un matraz aforado de 5 mL. Se toma una alícuota de 1,00 mL, que se pasa a otro matraz aforado de 10 mL, y se afora. La absorbancia a 340 nm en una cubeta de 1,00 cm es 0,427. La absortividad molar de este compuesto a 340 nm es 6130 M^{-1} cm^{-1}.

a) Calcular la concentración del compuesto en la cubeta.

b) ¿Cuál es la concentración del compuesto en el matraz de 5 mL?

c) ¿Cuántos miligramos de compuesto se usaron para preparar la disolución de 5 mL?

18.17. Si una muestra para análisis espectrofotométrico se coloca en una cubeta de 10 cm tendrá una absorbancia 10 veces mayor que colocada en una cubeta de 1 cm. ¿Aumentará también la absorbancia de la disolución del blanco en un factor de 10?

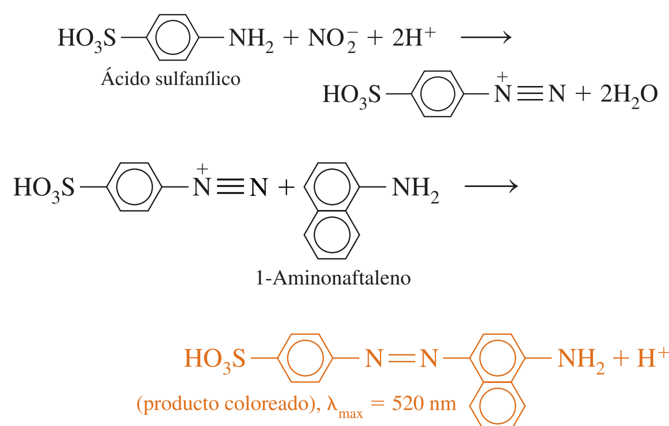
18.18. Un procedimiento para determinar trazas de yoduro (I^-) en aguas consiste en oxidar I^- a I_2, y convertir el I_2 en un complejo

intensamente coloreado con el colorante verde brillante que se extrae en el disolvente orgánico tolueno.

a) Una disolución $3{,}15 \times 10^{-6}$ M del complejo coloreado presenta una absorbancia de 0,267 a 635 nm en una cubeta de 1,000 cm. Una disolución de blanco, con agua destilada en lugar de agua subterránea, tiene una absorbancia de 0,018. Hallar la absortividad molar del complejo coloreado.

b) La absorbancia de una disolución problema preparada con agua subterránea es 0,175. Hallar la concentración de I^- en el problema.

18.19. El ion nitrito, NO_2^-, se usa como conservante de beicon y otros alimentos. Ha sido objeto de controversias sobre sus potencialidades cancerígenas. Una determinación espectrofotométrica de NO_2^- usa las siguientes reacciones:



Un procedimiento abreviado de esta determinación es el siguiente:

Paso 1. A 50,0 mL de disolución problema que contiene nitrito se le añade 1,00 mL de disolución de ácido sulfanílico

Paso 2. Después de 10 minutos, se añaden 2,00 mL de disolución de 1-aminonaftaleno y 1,00 mL de tampón.

Paso 3. Después de 15 minutos, se lee la absorbancia a 520 nm en una cubeta de 5,00 cm.

Se analizaron las siguientes disoluciones:

A. 50,0 mL de un extracto de alimento, que se sabía no contenía nitrito (o una cantidad despreciable); absorbancia leída = 0,153.

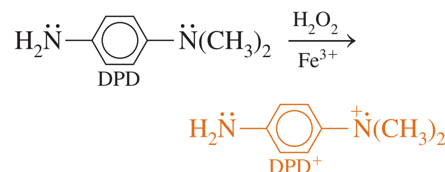
B. 50,0 mL de extracto de alimento, que se sospechaba contenía nitrito; absorbancia leída = 0,622.

C. Lo mismo que B, pero añadiendo 10,0 mL de $NaNO_2$ $7{,}50 \times 10^{-3}$ M a 50,0 mL de muestra; absorbancia leída = 0,967.

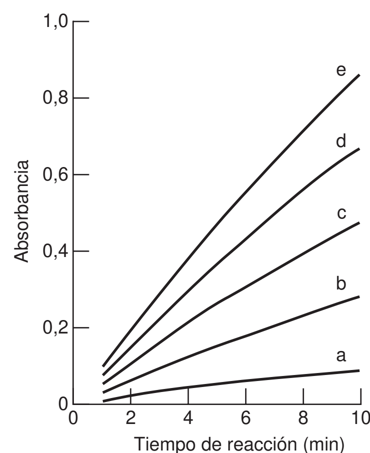
a) Calcular la absortividad molar, *e*, del producto coloreado. Recordar que se usa una cubeta de 5,00 cm.

b) ¿Cuántos miligramos de NO_2^- hay en 50,0 mL de extracto de alimento?

18.20. *Método cinético para determinación de trazas de hierro.* Existen análisis espectrofotométricos sensibles basados en la capacidad de trazas del analito para catalizar la reacción de una especie presente en mucha mayor concentración que el analito. Un ejemplo es la catálisis de Fe^{3+} en la oxidación de *N,N*-dimetil-*p*-fenilendiamina (DPD) por H_2O_2.



El reactivo DPD no absorbe en el visible, pero el producto tiene un máximo de absorción a 514 nm. El procedimiento analítico es como sigue: En un matraz volumétrico de 25 mL se introduce un volumen medido de problema que contiene Fe^{3+}. Después de añadir 1 mL de tampón acetato (pH 5,7), convenientemente tratado para eliminar las impurezas de Fe^{3+} que pudiera contener, y 1 mL de H_2O_2 al 3,5%, se lleva hasta el enrase. La disolución se mantiene a 25,0 ± 0,1 °C a $t = 0$, se añade 1,00 mL de DPD 0,024 M (también tratado para eliminar posibles impurezas de Fe^{3+}). Después de mezclar rápidamente, se pasa una porción de la disolución a una cubeta del espectrofotómetro mantenida a 25,0 °C. Se registra la absorbancia a 514 nm a un $t = 10{,}0$ minutos. Las concentraciones de todos los reactivos son prácticamente constantes durante 10 minutos. La aparición del producto es una función lineal del tiempo y de la concentración de Fe^{3+}, como se muestra en la figura.



Absorbancia frente al tiempo para diferentes concentraciones de Fe^{3+} (ng/mL) en una disolución de reacción de 26,00 mL: *a*) 0; *b*) 0,40; *c*) 0,80; *d*) 1,20; *e*) 1,60. [Tomado de K. HIRAYAMA y N. UNOHARA, «Spectrophotometric Catalytic Determination of an Ultratrace Amount of Iron(III) Based on the Oxidation of *N,N*.Dimethyl.*p*.phenylenediamine by H_2O_2», *Anal. Chem.*, **1988**, *60*, 2573.]

a) Utilizando el gráfico, hallar las constantes *k* y *b* en la ecuación $A_t = k[Fe^{3+}]+b$, donde A_t es la absorbancia al tiempo t, $[Fe^{3+}]$ es la concentración de hierro en ng/mL, y *b* es el valor del blanco de una disolución a la que deliberadamente no se ha añadido Fe^{3+}. Usar $t = 10$ minutos.

b) Se lleva a cabo el procedimiento analítico, empezando con 5,00 mL de problema. La absorbancia al cabo de 10 minutos fue

0,515. Hallar la concentración de Fe^{3+} en el problema, expresada como ng/mL y mol/L.

Luminiscencia

18.21. Las transiciones $n \rightarrow \pi^*(T_1)$ y $n \rightarrow \pi^*(S_1)$ en el formaldehído se presentan a 397 nm y 355 nm, respectivamente. ¿Cuál es la diferencia de energía entre los estados S_1 y T_1? Esta diferencia se debe a que los dos estados tienen diferentes espines electrónicos.

18.22. ¿Qué diferencia existe entre fluorescencia y fosforescencia?

18.23. ¿Qué diferencia existe entre luminiscencia y quimiluminiscencia?

18.24. Considerar una molécula que presenta fluorescencia desde el estado S_1 y fosforescencia desde el estado T_1. ¿Cuál de los dos fenómenos ocurre a longitud de onda mayor? Trazar de forma aproximada, en la misma figura, los espectros de absorción, fluorescencia y la fosforescencia.

18.25. ¿Qué diferencia existe entre espectro de excitación y espectro de emisión en fluorescencia? ¿Cuál de ellos se parece al espectro de absorción?

Prácticas de laboratorio

K. S. Patel, A. Shukla, A. Goswami, S. K. Chandavanshi y P. Hoffmann, «A New Spectrophotometric Method for the Determination of Total and Ferric Iron in Rain Water at the ppb Level», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **2001**, *369*, 530.

L. A. Simonson, «Tablet Analysis Using Gravimetric Dilutions», *J. Chem. Ed.*, **2001**, *78*, 1387.

E. Keszei, M. G. Takács y B. Vizkeleti, «A Straightforward Method to Determine Equilibrium Constants from Spectrophotometric Data», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 927.

J. Han, T. Story y F. Han, «A Spectrophotometric Method for Quantitative Determination of Bromine Using Tris(2-carboxyethyl)phosphine», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *77*, 976.

M. Lahti, J. Vilpo y J. Hovinen, «Spectrophotometric Determination of Thiocyanate in Human Saliva», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 1281.

P. Seymour, «Chromium Pollution: An Experiment Adapted for Freshman Engineering Students», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *77*, 927.

M. J. Donlin, R. F. Frey, C. Putman, J. K. Proctor y J. K. Bashkin, «Analysis of Iron in Ferritin, the Iron-Storage Protein», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 437.

C. Higginbotham, C. F. Pike y J. K. Rice, «Spectroscopy in Sol-Gel Matrices», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 461.

C. L. Cobb y G. A. Love, «Iron(III) Thiocyanate Revisited: A Physical Chemistry Equilibrium Lab Incorporating Ionic Strength Effects», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 90.

D. Lozano-Calero, P. Martín-Palomeque y S. Madueño-Loriguillo, «Determination of Phosphorus in Cola Drinks», *J. Chem. Ed.*, **1996**, *73*, 1173.

R. F. Dallinger, «Synthesis and Characterization of Potassium Tris(oxalato)ferrate(III) Trihydrate: A Spectrophotometric Method of Iron Analysis», *J. Chem. Ed.*, **1995**, *72*, 936.

L. J. Stock III, «The Use of Erythrosin B in Undergraduate Spectrophotometry Experiments», *J. Chem. Ed.*, **1995**, *72*, 926.

J. Lieberman, Jr. y K. J. Yun, «A Semimicro Spectrophotometric Determination of the K_{sp} of Silver Acetate at Various Temperatures», *J. Chem. Ed.*, **1988**, *65*, 729.

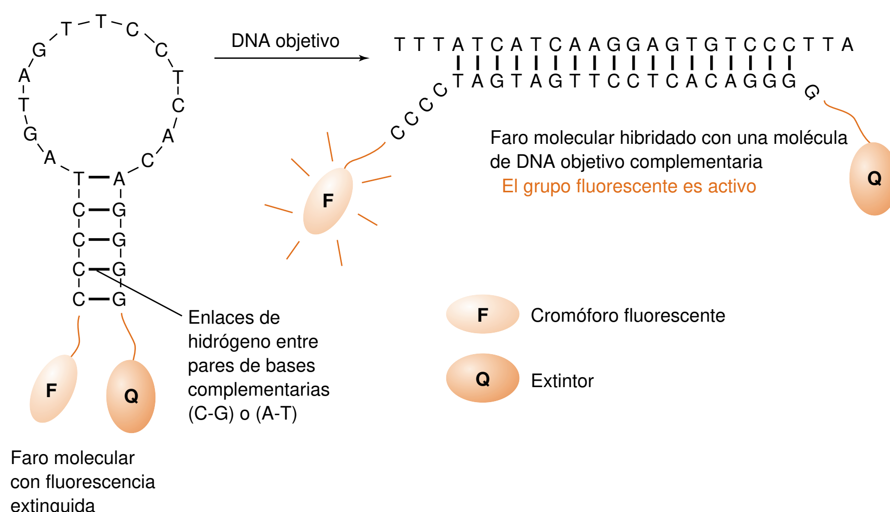
K. W. Street, «Method Development for Analysis of Aspirin Tablets», *J. Chem. Ed.*, **1988**, *65*, 915.

M. A. Grompone, «Determination of Iron in a Bar of Soap», *J. Chem. Ed.*, **1987**, *64*, 1057.

Aplicaciones de la espectrofotometría

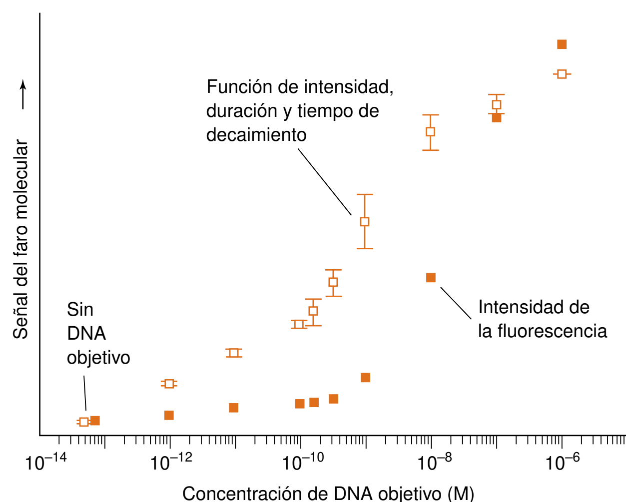
19

Observación de *unas pocas* moléculas de DNA con «faros» moleculares



Al ácido desoxirribonucleico (DNA) de hebra simple o al ácido ribonucleico (RNA) tal como se muestran en la figura se les llama un «faro molecular».[1] Los dos extremos de la molécula están unidos entre sí por puentes de hidrógeno, adquiriendo hacia la mitad la forma de una horquilla de pelo. A uno de los extremos va unido un colorante fluorescente, F, y al otro, un *extintor*, Q. Cuando el colorante absorbe un fotón, la energía de excitación se transfiere eficazmente al extintor contiguo, que disipa la energía en forma de calor, en lugar de luz. El resultado es que el faro molecular emite sólo una pequeña fluorescencia.

Cuando se añade DNA o RNA complementarios, éstos se introducen en la horquilla forzando al faro a abrirse, alejando así al colorante del extintor. En consecuencia, el colorante se vuelve fluorescente, debido a que el extintor queda demasiado lejos para que pueda disipar eficazmente la energía. La secuencia de bases del faro se diseña para que hibride con un DNA particular. Cuando encuentra a ese DNA objetivo, la fluorescencia



Señal del faro molecular en presencia de un DNA objetivo. Los cuadrados llenos muestran intensidad de la fluorescencia, cuyo límite de detección es $\sim 10^{-9}$ M. Los cuadrados vacíos son una función estadística que comprenden intensidad, duración y tiempo de decaimiento de la fluorescencia. Estas características distinguen marcadamente moléculas libres de moléculas faro hibridadas, disminuyendo el límite de detección a $\sim 10^{-12}$ M. [Tomado de J. P. Knemeyer, N. Marmé y M. Sauer, «Probes for Detecting Specific DNA Sequences at the Single-Molecule Level», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 3717.]

aumenta significativamente, y el faro se ilumina. Se diseñan faros moleculares para detectar mutaciones genéticas y virus, y para estudiar sangre donada y tejidos trasplantables.

Un microscopio de fluorescencia puede investigar volúmenes menores de 10^{-12} L con un láser de diodo. El gráfico muestra que un faro molecular determinado da una señal medible en presencia de un objetivo de DNA 10^{-12} M. Esta señal proviene de una *única molécula* del híbrido con el faro molecular de DNA, porque normalmente hay menos de una molécula en el volumen investigado: 10^{-12} mol/L $\times$ 10^{-12} L $= 10^{-24}$ mol $\approx$ 0,6 moléculas.

Este capítulo describe algunas aplicaciones de la emisión y absorción de radiación electromagnética en análisis químico. Otra aplicación importante —valoraciones espectrofotométricas— ya se trataron en el apartado 7.3. También se explica la utilización de SOLVER en el programa Excel y la manipulación de matrices en hojas de cálculo, que son potentes herramientas para el análisis numérico.

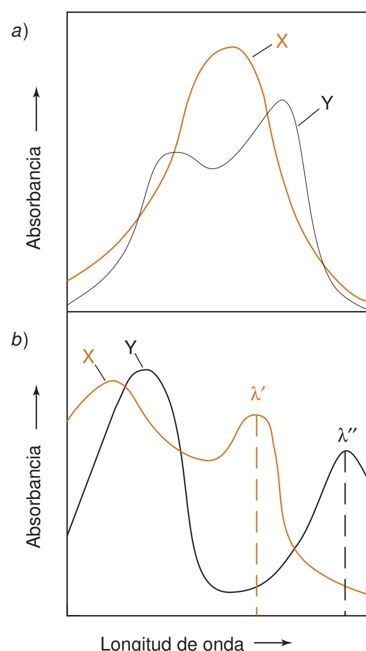


Figura 19.1 Dos casos de análisis de una mezcla. *a*) Hay un solapamiento importante de los espectros de los dos componentes puros en todas las regiones. *b*) Existen regiones en las que un componente presenta una absorbancia bastante mayor.

19.1 Análisis de una mezcla

La absorbancia de una disolución a cualquier longitud de onda es la suma de absorbancias de todas las especies que hay en la disolución.

Absorbancia de una mezcla:
$$A = \varepsilon_X b[X] + \varepsilon_Y b[Y] + \varepsilon_Z b[Z] + \cdots \quad (19.1)$$

donde ε es la absortividad molar de cada especie a la longitud de onda en cuestión, y b el camino óptico de la celda (figura 18.4). Si conocemos el espectro de los componentes puros, podemos descomponer matemáticamente el espectro de la mezcla en los espectros de sus componentes. Por ejemplo, en reacciones ácido-base, un procedimiento como éste nos permite medir las concentraciones de las formas ácida y básica de un indicador. Usando esta información junto con la ecuación de Henderson-Hasselbalch (10.16) se puede hacer una medida precisa del pH por espectrofotometría.[2]

En el caso de una mezcla de dos compuestos X e Y, se pueden distinguir dos casos. En la figura 19.1a se observa que las bandas de absorción de los compuestos puros X e Y se solapan significativamente en todo el intervalo de longitudes de onda considerado. El mejor modo de tratar este caso es mediante un procedimiento gráfico, haciendo medidas a muchas longitudes de onda. En la figura 19.1b las bandas de X e Y sólo se solapan un poco en algunas regiones. Este caso se resuelve escogiendo la longitud de onda λ', donde X es el que más contribuye a la absorbancia, y la longitud de onda λ'', donde Y es el mayor contribuyente.[3]

 Qué hay que hacer cuando los espectros de los componentes se solapan

Apliquemos la ecuación 19.1 al análisis de una mezcla desconocida de los complejos de Ti(IV) y V(V) con H_2O_2 en disolución H_2SO_4, cuyos espectros aparecen en la figura 19.2. La figura muestra también los espectros de una disolución estándar de Ti(IV) 1,32 mM y de V(V) 1,89 mM.

Se tiene que medir la absorbancia a más longitudes de onda que componentes hay en la mezcla. Para una mezcla de dos componentes, hay que usar al menos tres longitudes de onda. Es aún mejor un mayor número de longitudes de onda, puesto que aumentan la precisión.

Primero se mide la absorbancia de cada patrón a varias longitudes de onda, que se indican mediante puntos en la figura 19.2. Los resultados están tabulados en las columnas A-C de la figura 19.3. Las concentraciones de los patrones se introducen en las celdas A14 y A16, y el camino óptico (1,000 cm) en la celda A19. Llamando a las dos componentes X (= Ti) e Y (= V), se puede hallar la absortividad molar de cada componente a cada longitud de onda a partir de la ley de Beer

$$\varepsilon_X = \frac{A_{X_S}}{b[X]_S} \qquad \varepsilon_Y = \frac{A_{Y_S}}{b[Y]_S} \quad (19.2)$$

donde A_{X_S} es la absorbancia del estándar, y $[X]_S$ es la concentración del estándar. Este cálculo se realiza en las columnas E y F de la figura 19.3. La absorbancia medida de la mezcla, A_m, se tabula en la columna D. A cada longitud de onda, esta absorbancia es la suma de las absorbancias de los componentes.

$$A_m = \varepsilon_X b[X] + \varepsilon_Y b[Y] \quad (19.3)$$

Sin embargo, las concentraciones [X] e [Y] de la mezcla no se conocen.

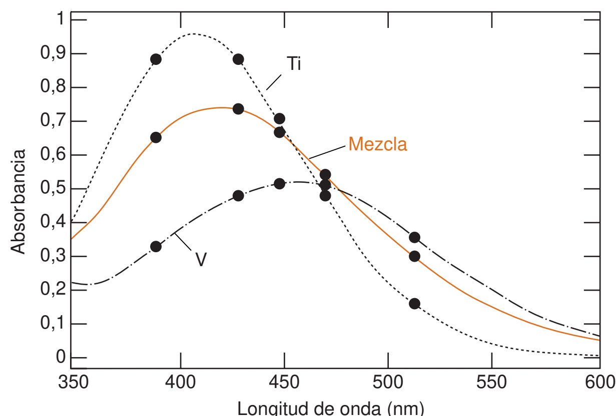


Figura 19.2 Espectros visibles de Ti(IV) 1,32 mM, V(V) 1,89 mM, y de una mezcla desconocida de ambos. Todas las disoluciones contienen H_2O_2 0,5% p y H_2SO_4 ~ 0,01 M. Los valores de absorbancia de los puntos marcados se tabulan en la figura 19.3. [Tomado de M. Blanco, H. Iturriaga, S. Maspoch y P. Tarín, «A Simple Method for Spectrophotometric Determination of Two Components with Overlapped Spectra», *J. Chem. Ed.*, **1989**, *66*, 178.]

Para hallar [X] e [Y], se empieza *suponiendo* unas concentraciones que se introducen en las celdas D14 y D15. Los valores supuestos no tienen por qué ser próximos a los valores correctos. Se elige arbitrariamente 1 mM (0,001 M) para los dos valores. La absorbancia calculada de la muestra se calcula a continuación en la columna G a partir de la ecuación

$$A_{calc} = \varepsilon_X b[X]_{supuesta} + \varepsilon_Y b[Y]_{supuesta} \quad (19.4)$$

por ejemplo, A_{calc} en la celda G6 = (678,0)(1,000)[0,001] + (172,5)(1,000)[0,001]. En la columna H se calcula el cuadrado de la diferencia entre la absorbancia calculada y la medida.

La columna H contiene $(A_{calc} - A_m)^2$

La condición de mínimos cuadrados impone minimizar la suma de los cuadrados $(A_{calc} - A_m)^2$ variando las concentraciones de $[X]_{supuesta}$ y $[Y]_{supuesta}$. Los valores «mejores» de $[X]_{supuesta}$ y $[Y]_{supuesta}$ de las celdas D14 y D15 son los que minimizan la suma de los mínimos cuadrados de la celda H11.

Excel tiene una herramienta muy eficaz, llamada SOLVER, que realiza la minimización. En el menú HERRAMIENTAS se selecciona COMPLEMENTOS y se marca SOLVER en la ventana que aparece; después de ACEPTAR aparecerá SOLVER en el menú de HERRAMIENTAS.

Figura 19.3 Hoja de cálculo que utiliza SOLVER para analizar la mezcla de la figura 19.2.

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Análisis de una mezcla cuando se dispone de más datos que componentes hay en la mezcla							
2				Absorbancia				
3				medida			Absorbancia	
4	Longitud	Absorbancia del estándar:			Absortividad molar		calculada	
5	de onda	Titanio	Vanadio	Am	Titanio	Vanadio	Acalc	[Acalc-Am]^2
6	390	0,895	0,326	0,651	678,0	172,5	0,8505	3,981E-02
7	430	0,884	0,497	0,743	669,7	263,0	0,9327	3,597E-02
8	450	0,694	0,528	0,665	525,8	279,4	0,8051	1,963E-02
9	470	0,481	0,512	0,547	364,4	270,9	0,6353	7,796E-03
10	510	0,173	0,374	0,314	131,1	197,9	0,3289	2,233E-04
11							suma =	1,034E-01
12	Estándares		Concentraciones en la mezcla					
13	[Ti](M)=		(a hallar mediante SOLVER)					
14	0,00132		[Ti] =	0,001000				
15	[V](M)=		[V] =	0,001000				
16	0,00189							
17	Longitud de camino óptico		E6 = B6/($A$19*$A$14)					
18	(cm) =		F6 = C6/($A$19*$A$16)					
19	1,000		G6 = E6*$A$19*$D$14+F6*$A$19*$D$15					
20			H6 =(G6-D6)^2					



Figura 19.4 Ventana de SOLVER en Excel.

Se marca la celda H11 en la hoja de cálculo de la figura 19.3, se va al menú HERRAMIENTAS, y se selecciona SOLVER. Aparecerá la ventana de la figura 19.4. Se marca «H11» como celda objetivo. Después se selecciona la opción MINIMIZAR. Se marca «D14, D15» como las celdas que han de cambiar. De este modo se ordena a SOLVER que minimice la celda H11, cambiando las celdas D14 y D15. Se hacer clic en RESOLVER. Después de breves momentos SOLVER encuentra los valores de 0,000 670 en la celda D14, y 0,001 123 en la celda D15. La suma de los cuadrados de la celda H11 se reduce de 0,103 a 0,000 028. Las celdas D14 y D15 nos dicen que [Ti(IV)] = 6,670 mM y [V(V)] = 1,123 mM en la mezcla.

Este procedimiento se puede extender fácilmente a mezclas que contienen más de dos componentes. Cuantos más puntos se miden, el resultado lógicamente debe ser más exacto.

Qué hay que hacer cuando los espectros de los componentes están bien resueltos

Si los espectros de los distintos componentes de una mezcla están suficientemente separados entre sí, como se ve en la figura 19.1b para las longitudes de onda λ' y λ'', se pueden resolver dos ecuaciones simultáneas para hallar las concentraciones de la muestra. La absorbancia de la mezcla a cualquier longitud de onda es la suma de las absorbancias de cada componente a esa longitud de onda. Para las longitudes de onda λ' y λ'',

$$\begin{aligned} A' &= \varepsilon'_X b[\mathrm{X}] + \varepsilon'_Y b[\mathrm{Y}] \\ A'' &= \varepsilon''_X b[\mathrm{X}] + \varepsilon''_Y b[\mathrm{Y}] \end{aligned} \qquad \textbf{(19.5)}$$

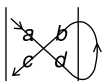
donde los valores de ε se aplican a cada especie para cada longitud de onda. Las absortividades de X y de Y a cada longitud de onda se deben haber determinado en estudios aparte.

Podemos resolver las dos incógnitas [X] y [Y] a partir de las ecuaciones 19.5. El resultado es

Análisis de una mezcla cuando los espectros están resueltos:

$$[\mathrm{X}] = \frac{\begin{vmatrix} A' & \varepsilon'_Y b \\ A'' & \varepsilon''_Y b \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \varepsilon'_X b & \varepsilon'_Y b \\ \varepsilon''_X b & \varepsilon''_Y b \end{vmatrix}} \qquad [\mathrm{Y}] = \frac{\begin{vmatrix} \varepsilon'_X b & A' \\ \varepsilon''_X b & A'' \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \varepsilon'_X b & \varepsilon'_Y b \\ \varepsilon''_X b & \varepsilon''_Y b \end{vmatrix}} \qquad \textbf{(19.6)}$$

El determinante $\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix}$ significa $a \times d - b \times c$.



En la ecuación 19.6, cada símbolo $\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix}$ es un *determinante*. Es una manera breve de escribir el producto $a \times d - b \times c$. Así, el determinante $\begin{vmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{vmatrix}$ significa $1 \times 4 - 2 \times 3 = -2$.

Ejemplo Análisis de una mezcla usando las ecuaciones 19.6

Las absortividades molares de los compuestos X e Y se midieron con muestras puras de cada uno de ellos:

	ε (M^{-1} cm^{-1})	
λ (nm)	X	Y
272	16 440	3 870
327	3 990	6 420

Una mezcla de los compuestos X e Y en una cubeta de 1,000 cm dio una absorbancia de 0,957 a 272 nm, y de 0,559 a 327 nm. Hallar las concentraciones de X e Y en la mezcla.

SOLUCIÓN Usando las ecuaciones 19.6, y haciendo $b = 1{,}000$, resulta

$$[\mathrm{X}] = \frac{\begin{vmatrix} 0{,}957 & 3\,870 \\ 0{,}559 & 6\,420 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 16\,400 & 3\,870 \\ 3\,990 & 6\,420 \end{vmatrix}} = \frac{(0{,}957)(6\,420) - (3\,870)(0{,}559)}{(16\,400)(6\,420) - (3\,870)(3\,990)} = 4{,}43 \times 10^{-5}\ \mathrm{M}$$

$$[\mathrm{Y}] = \frac{\begin{vmatrix} 16\,400 & 0{,}957 \\ 3\,990 & 0{,}559 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 16\,400 & 3\,870 \\ 3\,990 & 6\,420 \end{vmatrix}} = 5{,}95 \times 10^{-5}\ \mathrm{M}$$

En este caso, para analizar la mezcla de dos compuestos es necesario medir la absorbancia a dos longitudes de onda, y conocer las ε a cada longitud de onda de cada compuesto. Análogamente, una mezcla de n componentes se puede analizar haciendo n medidas de absorbancia a n longitudes de onda.

 Resolución de ecuaciones lineales simultáneas con Excel

Excel resuelve sistemas de ecuaciones lineales con una sola instrucción. Si no se está familiarizado con el cálculo matricial, se puede pasar por alto. Para resolver ecuaciones simultáneas lo más importante se reduce a la plantilla de la figura 19.5. Esta plantilla se puede usar fácilmente, siguiendo las instrucciones que se encuentran al final de este apartado, aun cuando no sean familiares las matemáticas en que se basa.

Las ecuaciones simultáneas del ejemplo anterior son

$$\begin{aligned} A' &= \varepsilon'_{\mathrm{X}} b[\mathrm{X}] + \varepsilon'_{\mathrm{Y}} b[\mathrm{Y}] \\ A'' &= \varepsilon''_{\mathrm{X}} b[\mathrm{X}] + \varepsilon''_{\mathrm{Y}} b[\mathrm{Y}] \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \begin{aligned} 0{,}957 &= 16\,440[\mathrm{X}] + 3\,870\,[\mathrm{Y}] \\ 0{,}559 &= 3\,990[\mathrm{X}] + 6\,420[\mathrm{Y}] \end{aligned}$$

que se pueden escribir en notación matricial en la forma

$$\begin{bmatrix} 0{,}957 \\ 0{,}559 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 16\,400 & 3\,870 \\ 3\,990 & 6\,420 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} [\mathrm{X}] \\ [\mathrm{Y}] \end{bmatrix} \qquad (19.7)$$

$$\mathbf{A} \quad = \quad \mathbf{K} \qquad \mathbf{C}$$

	A	B	C	D	E	F	G
1	Resolución de ecuaciones lineales simultáneas con operaciones matriciales de Excel						
2	Longitud						
3	de onda	Matriz de coeficientes		Absorbancia		Concentraciones	
4				de la muestra		en la mezcla	
5	272	16440	3870	0,957		4,4178E-05	<–[X]
6	327	3990	6420	0,559		5,9615E-05	<–[Y]
7		K		A		C	
8							
9	1. Introducir los coeficientes de la matriz en en las celdas B5:C6						
10	2. Introducir la absorbancia de la muestra desconocida a cada longitud de onda (celdas D5:D6)						
11	3. Resaltar los bloques de las celdas en blanco requeridas para la solución (F5 y F6)						
12	4. Escribir la fórmula «= MMULT(MINVERSA(B5:C6),D5:D6)«						
13	5. Presionar CONTROL+MAYÚSCULAS+ENTRAR en un PC o COMANDO + RETORNO en un Mac						
14	6. ¡Cuidado! La respuesta aparece en las celda F5 y F6						

Figura 19.5 Modo de resolver ecuaciones simultáneas lineales con operaciones matriciales en Excel.

K es la *matriz* de la absortividad molar por la longitud de camino óptico, εb. **A** es la matriz de la absorbancia de la muestra desconocida. Una matriz como la **A**, con sólo una columna o una fila, se llama *vector*. **C** es el vector de las concentraciones desconocidas.

Una matriz $\mathbf{K}^{-1}$, llamada la *inversa de* **K**, es tal que los productos $\mathbf{KK}^{-1}$ o $\mathbf{K}^{-1}\mathbf{K}$ es una matriz unitaria con unos (1) en la diagonal y ceros en todos los demás sitios.[4] Podemos resolver el vector de concentración **C**, de la ecuación 19.7, multiplicando ambos lados de la ecuación por $\mathbf{K}^{-1}$:

El producto $\mathbf{K}^{-1}\mathbf{KC}$ es simplemente **C**.

$$\underbrace{\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}}_{\mathbf{K}^{-1}\mathbf{K}} \underbrace{\begin{bmatrix} [\mathrm{X}] \\ [\mathrm{Y}] \end{bmatrix}}_{\mathbf{C}} = \underbrace{\begin{bmatrix} [\mathrm{X}] \\ [\mathrm{Y}] \end{bmatrix}}_{\mathbf{C}}$$

$$\mathbf{KC} = \mathbf{A}$$

$$\underbrace{\mathbf{K}^{-1}\mathbf{KC}}_{=\,\mathbf{C}} = \mathbf{K}^{-1}\mathbf{A}$$

El algoritmo para resolver ecuaciones simultáneas es realmente simple: Hallar la matriz inversa $\mathbf{K}^{-1}$ *y multiplicarla por* **A**. *El producto es* **C**, *las concentraciones en la mezcla desconocida.*

En la figura 19.5 se introducen las longitudes de onda en la columna A, sólo para seguir la pista de la información. No se usan estas longitudes de onda en el cálculo. Introducir los productos εb en lugar de X puro en la columna B, y εb para Y puro en la columna C. El conjunto de celdas B5:C6 es la matriz **K**. La función Excel MINVERSA (B5:C6) invierte la matriz, $\mathbf{K}^{-1}$. La función MMULT (matriz 1, matriz 2) da el producto de las dos matrices (o de una matriz y un vector). El vector de concentración, **C**, es igual a $\mathbf{K}^{-1}\mathbf{A}$, que se obtiene con la fórmula

$$=\text{MMULT}(\underbrace{\text{MINVERSA(B5:C6)}}_{\mathbf{K}^{-1}},\ \underbrace{\text{D5:D6}}_{\mathbf{A}})$$

Procedimiento para resolver ecuaciones simultáneas con Excel.

Para usar la plantilla de la figura 19.5, se introduce en las celdas B5:C6 los coeficientes εb, determinados a partir de los compuestos puros. Asimismo, se introduce la absorbancia de la muestra desconocida en las celdas D5:D6. Se marcan las celdas F5:F6, y se introduce la fórmula «= MMULT(MINVERSA(B5:B6),D5:D6)». Presionar CONTROL + MAYUSCULAS + RETORNO en un PC, o COMANDO (⌘)+ ENTRAR en un Mac. Las concentraciones [X] e [Y] de la mezcla aparecerán sin más en las celdas F5:F6.

Puntos isosbésticos

Con frecuencia una especie absorbente, X, se convierte en otra especie absorbente, Y, durante el curso de una reacción química. Esta transformación implica un comportamiento característico, muy obvio, que se muestra en la figura 19.6. Si los espectros de los componentes puros X e Y se cruzan a una longitud de onda, cualquier espectro registrado durante esta reacción química pasará por ese mismo punto, que se llama **punto isosbéstico**. *La observación de un punto isosbéstico durante una reacción química es una buena prueba de que sólo existen dos especies principales*.[5]

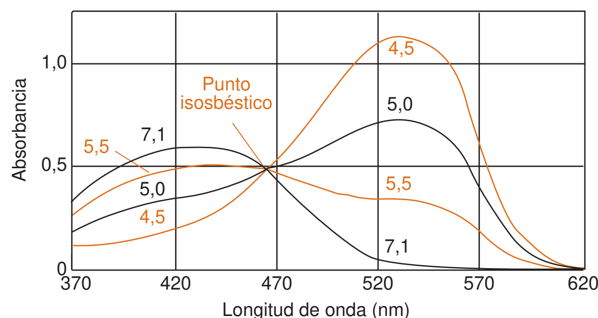
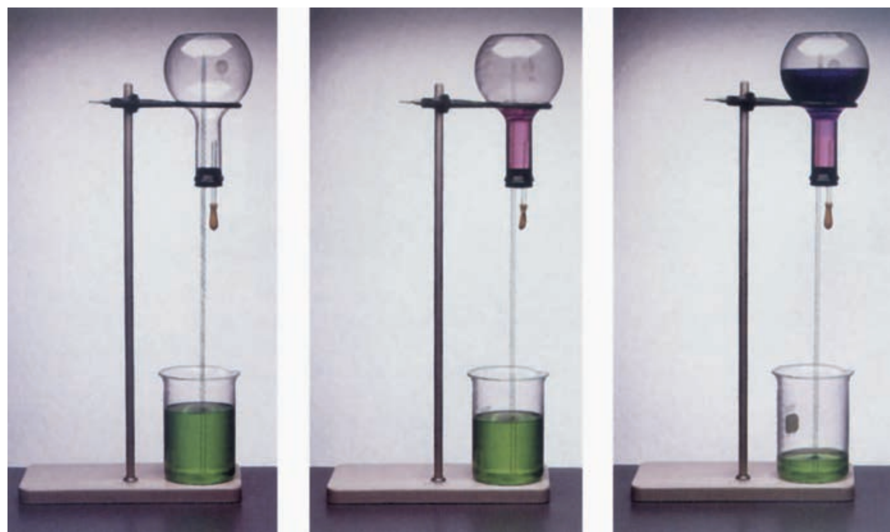
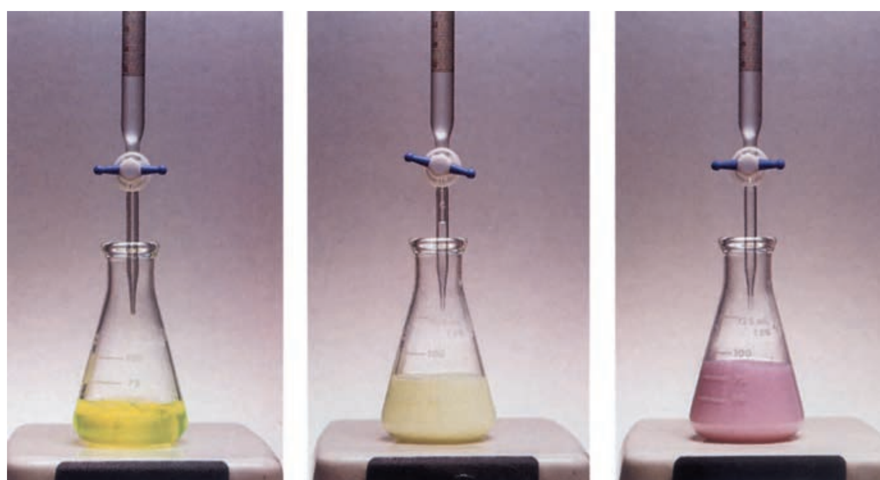


Figura 19.6 Espectro de absorción de rojo de metilo $3{,}7 \times 10^{-4}$ M en función del pH, entre pH 4,5 y 7,1. [Tomado de E. J. KING, *Acid-Base Equilibria* (Oxford: Pergamon Press, 1965).]



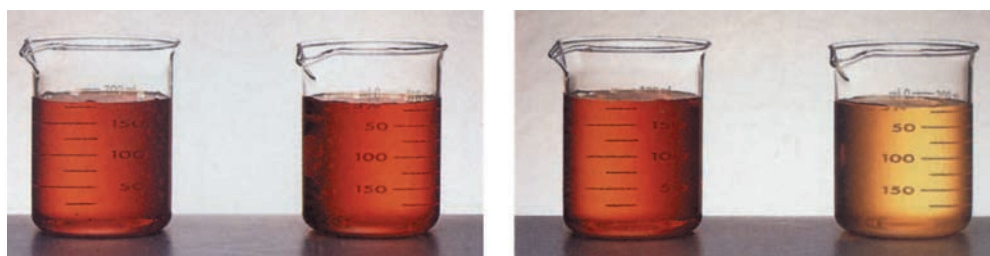
a) *b*) *c*)

LÁMINA EN COLOR 1 Fuente de HCl (demostración 6.2) *a*) Disolución de indicador básico en un vaso. *b*) El indicador penetra en el matraz y cambia a color ácido. *c*) Niveles de la disolución al final del experimento.



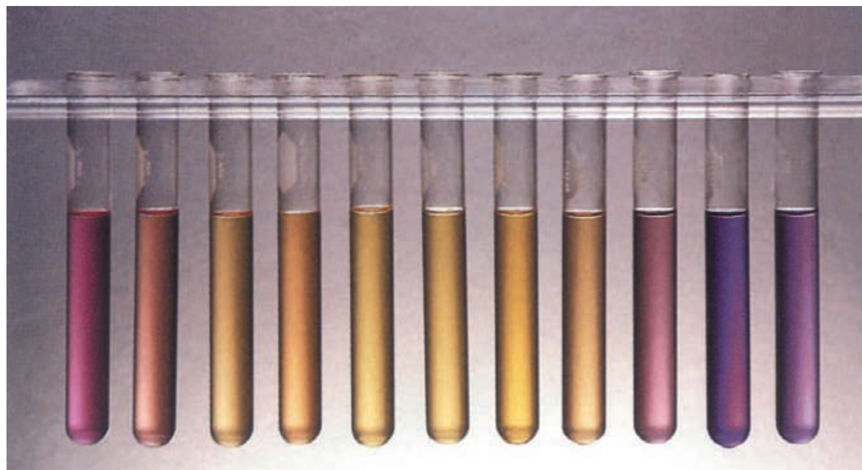
a) *b*) *c*)

LÁMINA EN COLOR 2 Valoración de Fajans de Cl^- con $AgNO_3$ usando diclorofluoresceína (demostración 7.1) *a*) Indicador antes de comenzar la valoración. *b*) Precipitado de AgCl antes del punto final. *c*) Indicador adsorbido en el precipitado después del punto final.



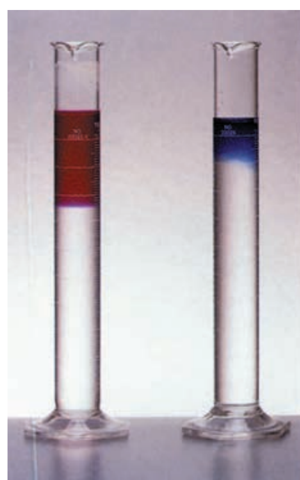
a) *b*)

LÁMINA EN COLOR 3 Efecto de la fuerza iónica en la disociación iónica (demostración 8.1) *a*) Dos vasos que contienen disoluciones idénticas de $FeSCN^{2+}$, Fe^{3+} y SCN^-. *b*) el color rojo del $Fe(SCN)^{2+}$ pierde intensidad cuando se añade KNO_3 al vaso de la derecha, porque el equilibrio $Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons Fe(SCN)^{2+}$ se desplaza hacia la izquierda.

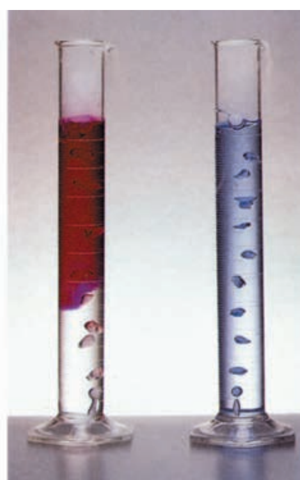


pH: 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11

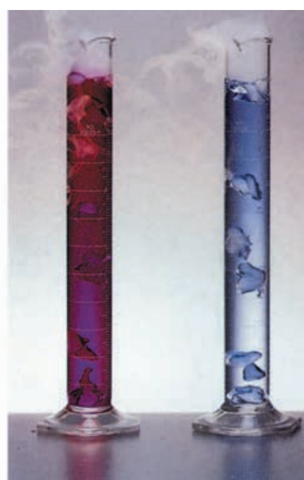
LÁMINA EN COLOR 4 **Azul de timol (apartado 12.6)** Indicador ácido-base azul de timol entre pH 1 y 11. Los valores de p*K* son 1,7 y 8,9.



a)



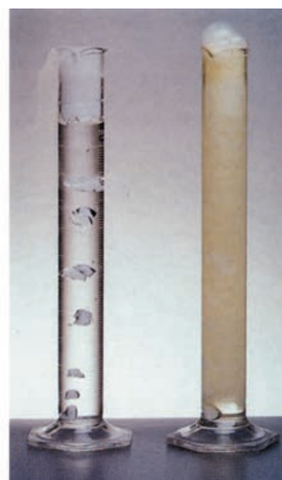
b)



c)



d)

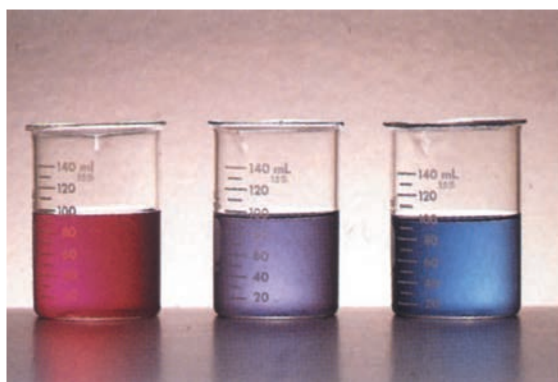


e)

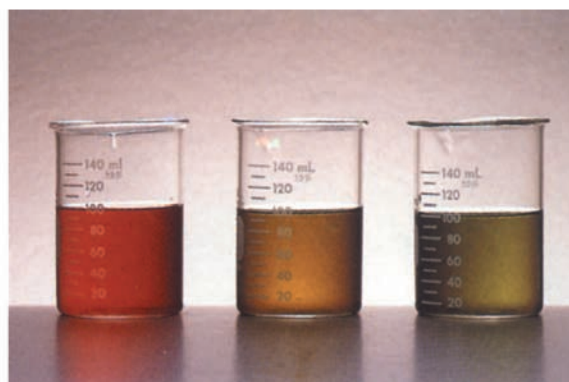
LÁMINA EN COLOR 5 **Indicadores y acidez del CO_2 (demostración 12.1)** *a*) Probetas antes de añadir hielo seco. Las disoluciones etanólicas del indicador fenolftaleína (izquierda) y de azul de bromotimol (derecha) todavía no se han mezclado en toda la probeta. *b*) Al añadir hielo seco se produce un burbujeo y los indicadores se mezclan. *c*) Se completa la mezcla. *d*) La fenolftaleína cambia a su forma ácida incolora. El color del azul de bromotimol se debe a la mezcla de sus formas ácida y básica. *e*) Después de añadir ácido clorhídrico y agitar la probeta de la derecha, se puede ver cómo salen burbujas de CO_2, y el indicador cambia completamente a su forma ácida.



LÁMINA EN COLOR 6 Valoración de Cu(II) con EDTA usando un agente complejante auxiliar (apartado 13.5) $CuSO_4$ 0,02 M antes de la valoración (izquierda). Color del complejo Cu(II)-amoniaco después de añadir tampón amoniacal de pH 10 (centro). Color del punto final cuando todos los ligandos amoniaco han sido desplazados por el EDTA (derecha).



a)



b)

LÁMINA EN COLOR 7 Valoración de Mg^{2+} con EDTA usando como indicador negro de eriocromo T (demostración 13.1) *a*) Antes (izquierda), cerca (centro) y después (derecha) del punto de equivalencia. *b*) La misma valoración añadiendo rojo de metilo como colorante inerte para modificar los colores.



LÁMINA EN COLOR 8 Monedas de plata y oro (demostración 14.2) Izquierda: Apariencia original de un penique. Centro: Apariencia después de su inmersión en una disolución caliente de Zn en NaOH, al 5% en peso, durante unos minutos. Derecha: Apariencia después de lavarlo y luego calentarlo en una placa calefactora



LÁMINA EN COLOR 9 Valoración de VO^{2+} con permanganato potásico (apartado 16.4) Disolución azul de VO^{2+} antes de la valoración (izquierda). Mezcla de VO^{2+} azul y VO_2^+ amarillo que se observa durante la valoración (centro). Color oscuro del MnO_4^- en el punto final (derecha).

LÁMINA EN COLOR 10 **Analizador fotolítico de carbono medioambiental (recuadro 16.1)** Se inyecta en la cámara de la izquierda una muestra medida de agua, se acidifica con H_3PO_4, y se hace burbujear a través de ella Ar o N_2 para eliminar el CO_2 producido por el HCO_3^- y CO_3^{2-}. El CO_2 se mide por su absorbancia en el infrarrojo. Se hace pasar la muestra a la cámara de digestión, donde se le añade $S_2O_8^{2-}$ y se la expone a la radiación ultravioleta de una lámpara de inmersión (la espiral en el centro de la fotografía). Los radicales (SO_4^-) formados durante la irradiación oxidan a la mayor parte de los compuestos orgánicos transformándolos en CO_2, que se mide por su absorbancia en el infrarrojo. El tubo en U de la derecha contiene gránulos de Sn y Cu para eliminar los ácidos volátiles, como HCl y HBr, que se desprendan en la digestión. [Fotografía cedida por Ed Urbansky, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH.]

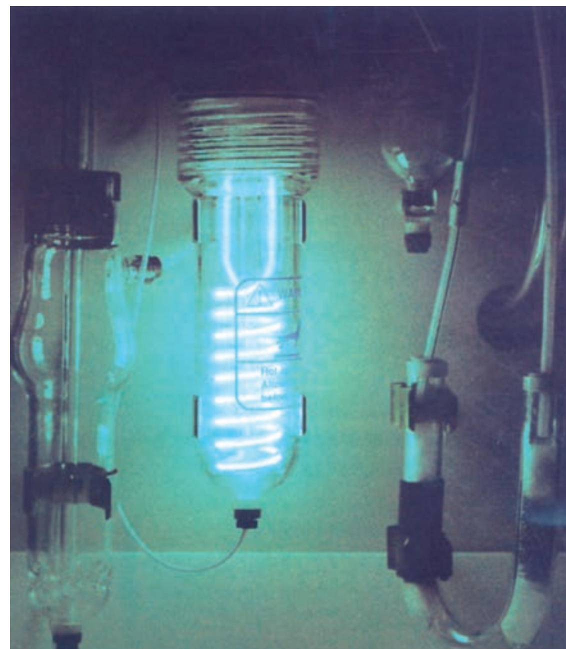




LÁMINA EN COLOR 11 **Valoración yodométrica (apartado 16.7)** Disolución de I_3^- (izquierda). Disolución de I_3^- antes del punto final en la valoración son $S_2O_3^{2-}$ (centro izquierda). Disolución I_3^- inmediatamente antes del punto final en presencia de indicador almidón (centro derecha). En el punto final (derecha).



a)



b)



c)

LÁMINA EN COLOR 12 **Escritura electroquímica (demostración 17.1)** *a*) Punzón usado como cátodo. *b*) Punzón usado como ánodo. *c*) La polaridad de la lámina metálica sobre la que se apoya la hoja escrita es la opuesta a la del punzón y produce un color complementario en la base de la hoja de papel.



a)



b)

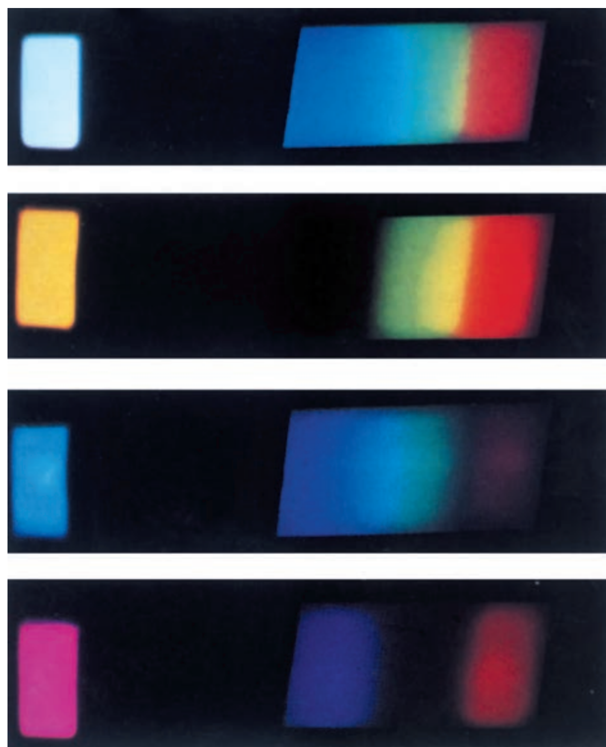
LÁMINA EN COLOR 13 Formación de la capa de difusión durante una electrolisis (recuadro 17.3) *a*) Electrodo de cobre (lámina plana de la izquierda) y electrodo de Pt (cestillo de malla, derecha) sumergido en una disolución que contiene KI y almidón, sin paso de corriente. *b*) Se forma el complejo yodo-almidón en la superficie del ánodo de Pt cuando pasa corriente.



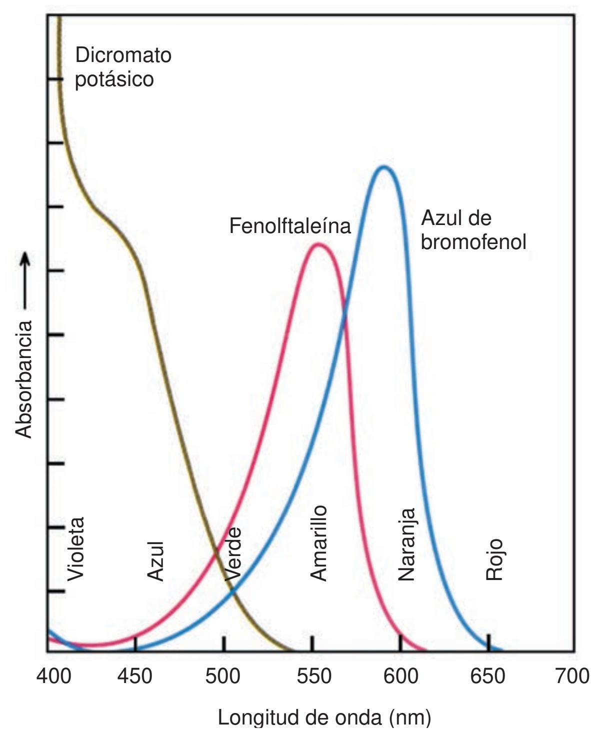
LÁMINA EN COLOR 14 Red de difracción por dispersión (apartado 18.2) Espectro visible producido por una red de difracción en el interior de un espectrofotómetro.



LÁMINA EN COLOR 15 Ley de Beer (apartado 18.2) Patrones de Fe(fenantrolina)$_3^{2+}$ para un análisis espectrofotométrico. Los matraces aforados contienen Fe(fenantrolina)$_3^{2+}$ con concentraciones de Fe desde 1 mg/L (izquierda) hasta 10 mg/L (derecha). La absorbancia, como se ve por la intensidad del color, es proporcional a la concentración de hierro.



a)

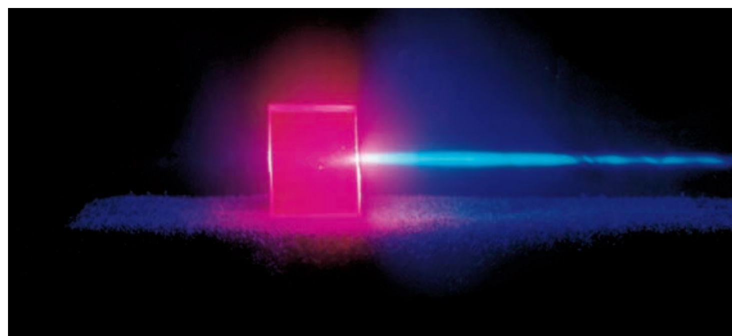


b)

LÁMINA EN COLOR 16 **Espectros de absorción (demostración 18.1)** *a*) Espectros visibles proyectados (de arriba abajo) de luz blanca, dicromato potásico, azul de bromofenol y fenolftaleína. *b*) Espectros de absorción visible de los mismos compuestos registrados con un espectrofotómetro.



a)



b)

LÁMINA EN COLOR 17 **Luminiscencia (apartado 18.6)** *a*) Cristal verde de granate de aluminio e itrio que contiene una pequeña cantidad de Cr^{3+}. *b*) Cuando se irradia con luz azul de gran intensidad procedente de un láser (derecha), Cr^{3+} absorbe luz azul y emite luz roja de menor energía. Cuando se quita el láser, el cristal aparece de nuevo verde. [Cortesía de M. Seltzer, Michelson Laboratory.]



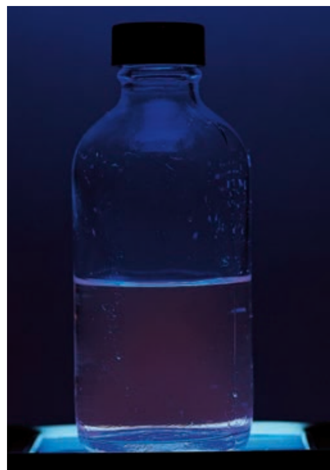
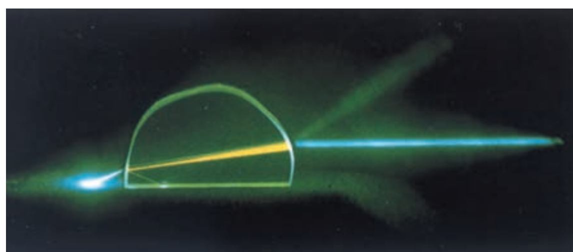
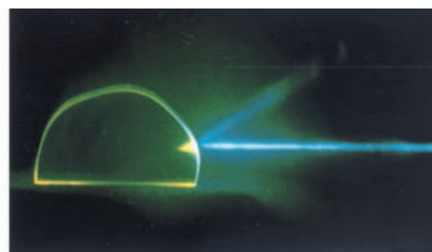


LÁMINA EN COLOR 18 Extinción de la luminiscencia de Ru(II) por O_2 (apartado 19.6) Izquierda: Luminiscencia rojo-anaranjada procedente de $(\text{bipiridilo})_3RuCl_2$ ~5 μM en metanol después de eliminar la mayor parte del aire mediante el burbujeo de CO_2 obtenido a partir de hielo seco. Derecha: Se extingue la luminiscencia (disminuye) después de burbujear O_2 a través de la disolución unos 30 segundos.



a)

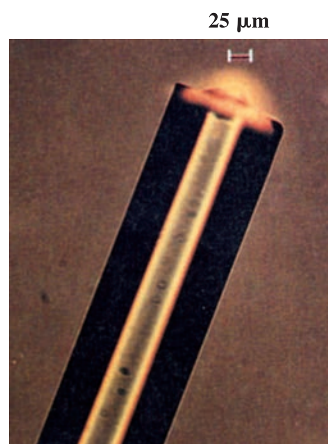


b)

LÁMINA EN COLOR 19 Transmisión, reflexión, refracción, absorción y luminiscencia (apartado 20.4) *a*) Se dirige un láser verde-azul a un cristal de granate de aluminio e itrio dopado con Er^{3+}, que emite luz amarilla. La luz que penetra en el cristal por la derecha es refractada (desviada) y parcialmente reflejada en la superficie de la derecha del cristal. El haz láser aparece de color amarillo dentro del cristal a causa de la luminiscencia del Er^{3+}. Cuando sale del cristal por el lado izquierdo, el haz de láser se refracta de nuevo y se refleja parcialmente hacia el interior del cristal. *b*) El mismo experimento, pero con luz azul en lugar de luz verde-azul. La luz azul queda absorbida por el Er^{3+} y no penetra mucho en el interior del cristal. [Cortesía de M. Seltzer, Michelson Laboratory.]



LÁMINA EN COLOR 20 Reflexiones internas múltiples en un trozo de cristal (apartado 20.4) Reflexiones internas múltiples observadas cuando la luz azul de un láser atraviesa un cristal de granate de aluminio e itrio dopado con Ho^{3+}. El haz que entra por la derecha se refleja en su mayor parte dentro del cristal en cada una de sus caras creando una figura en zigzag dentro del cristal. Parte de la luz se transmite saliendo del cristal en cada cara. En una fibra óptica, el ángulo de incidencia es tal que el haz se refleja totalmente dentro de la fibra. [Cortesía de M. Seltzer, Michelson Laboratory.]



a)



b)

LÁMINA EN COLOR 21 Optodo de oxígeno (apartado 20.4) *a*) Sensor construido con una fibra óptica de un diámetro de 100 µm. La capa activa situada en el extremo contiene cloruro de tris(1,10-fenantrolina)Ru(II) disuelto en poliacrilamida que está enlazada covalentemente a la fibra. La luz que proviene de la fibra excita al compuesto de Ru que emite una luz rojo-anaranjada característica. La luminiscencia se recoge con un microscopio como el que se muestra al principio del capítulo 10. Cuando se sumerge en una muestra que contiene O_2, la emisión disminuye. La disminución es una medida de la concentración de O_2. *b*) Un optodo con una punta submicrométrica sacada de una fibra de mayor tamaño. Esta fibra puede detectar 10 amol de O_2. [Tomado de Z. Rosenzweig y R. Kopelman, «Development of a Submicrometer Optical Fiber Oxygen Sensor», *Anal. Chem.,* **1995**, *67*, 2650].

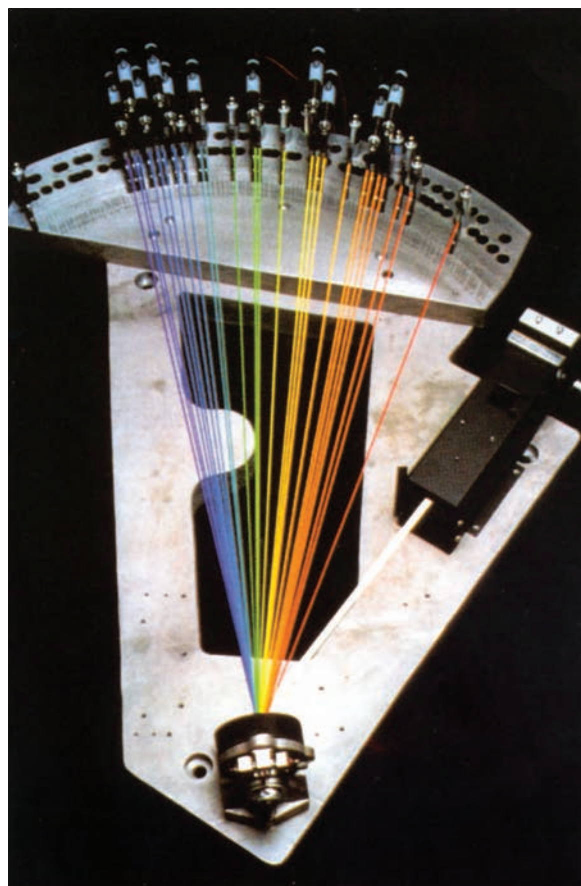


LÁMINA EN COLOR 22 Policromador de un espectrómetro de emisión atómica de plasma acoplado por inducción, con un detector para cada elemento (apartado 21.4) La luz que emite una muestra en el plasma entra en el policromador por la derecha y se dispersa en las longitudes de onda que la componen, mediante la red que hay en la parte baja del diagrama. Cada una de las longitudes de onda emitidas (que se indican con colores distintos) se difracta con ángulos distintos, y se dirige a un detector fotomultiplicador diferente situado en la curva focal. Cada detector «ve» sólo un elemento seleccionado, y todos los elementos se detectan simultáneamente. [Cortesía de TJA Solutons, Franklin, MA.]

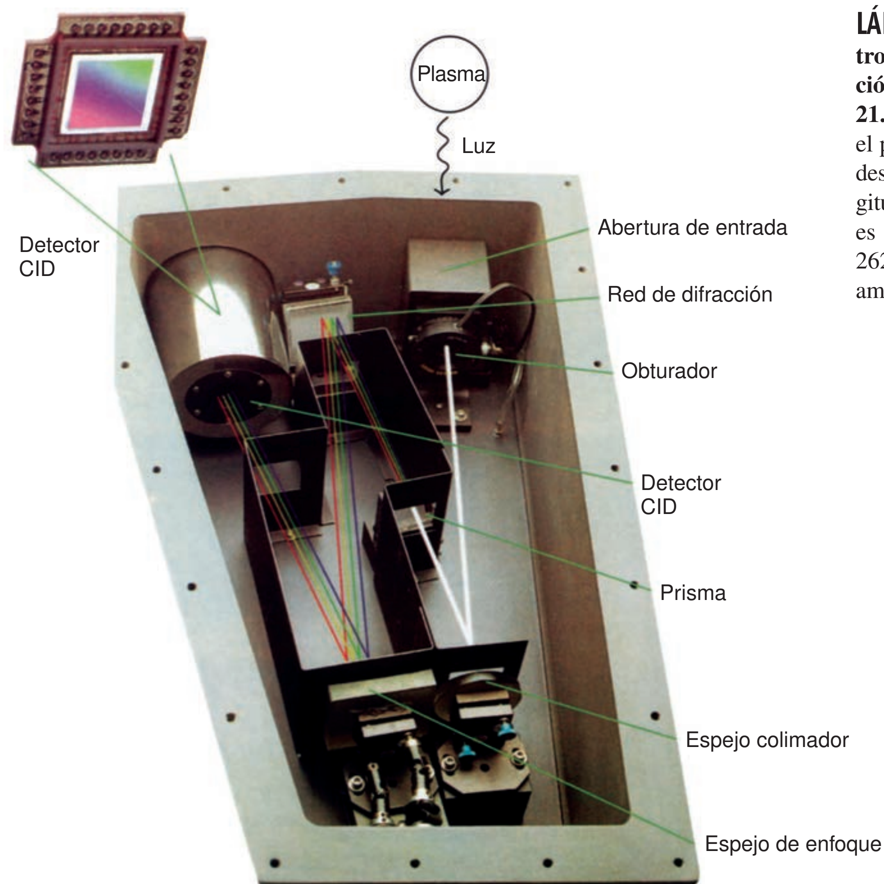


LÁMINA EN COLOR 23 Policromador de un espectrómetro de emisión atómica de plasma acoplado por inducción con un detector para todos los elementos (apartado 21.4) La luz que emite una muestra en el plasma entra en el policromador por la derecha y se dispersa en las longitudes de onda que la componen. La estructura resultante de longitudes de onda, de dos dimensiones, desde 165 a 1000 nm es detectada por un dispositivo de inyección de carga de 262 000 pixels. Todos los elementos se detectan simultáneamente. [Cortesía de TJA Solutons, Franklin, MA.]



a)

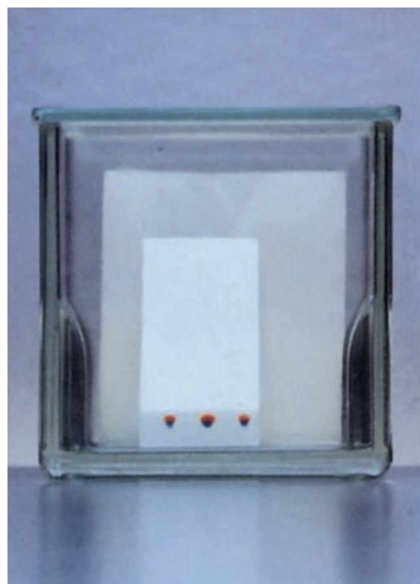


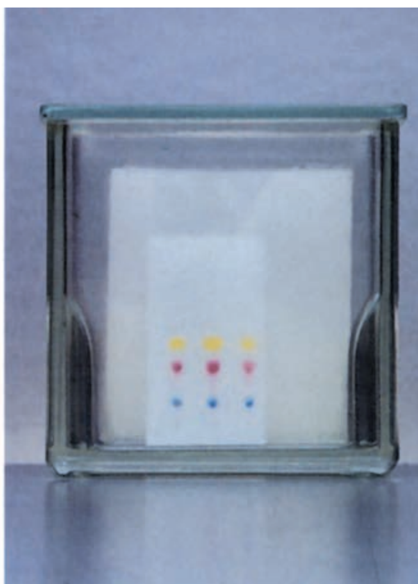
b)



c)

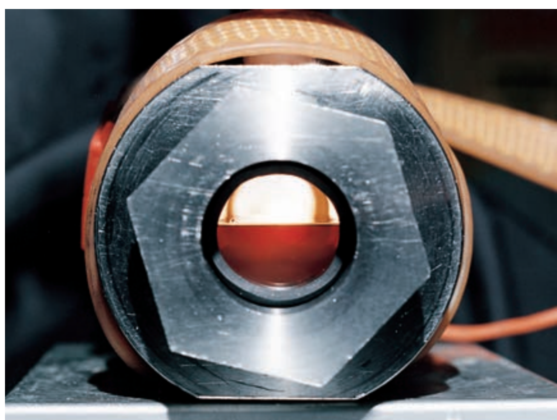
LÁMINA EN COLOR 24 Extracción con éter de una disolución acuosa de nitrato de uranilo (apartado 23.1) *a*) Embudo de decantación con una capa acuosa inferior que contiene disolución amarilla de $UO_2(NO_3)_2$ (más HNO_3 3 M y $Ca(NO_3)_2$ 4 M) debajo de una capa incolora de éter dietílico antes de mezclarlas. *b*) El nitrato de uranilo amarillo se distribuye en las dos capas después de agitar. *c*) Al cabo de ocho extracciones con éter, casi todo el nitrato de uranilo amarillo ha quedado eliminado de la capa acuosa.



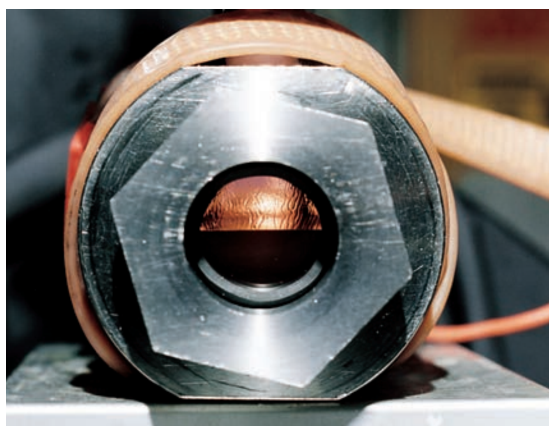


a) *b*)

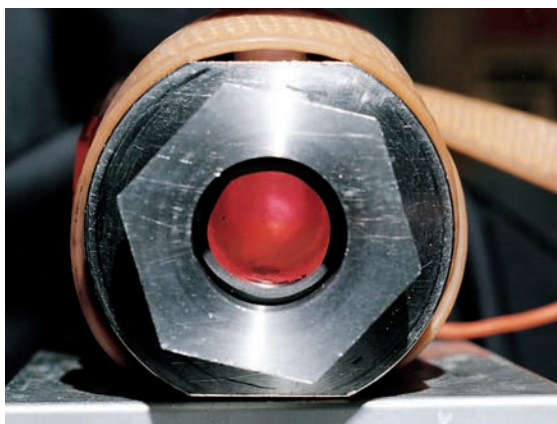
LÁMINA EN COLOR 25 **Cromatografía en capa fina (apartado 25.1)** La mezcla que se tiene que separar se coloca en pequeñas gotas cerca de la base de una lámina de plástico o de vidrio recubierta de una fase estacionaria adsorbente. Después de introducir el extremo de la placa en un cierto volumen de disolvente depositado en el fondo de una cámara cerrada, el líquido asciende por la placa por capilaridad. Los diferentes componentes de la mezcla migran con el disolvente en mayor o menor grado, dependiendo de la fuerza con que son adsorbidos en la fase estacionaria. Cuanto más fuerte es la adsorción menos migra el componente. *a*) El disolvente asciende, sobrepasando una mezcla de colorantes colocados cerca de la base de la placa. *b*) Separación conseguida después de que el disolvente haya ascendido hasta prácticamente el final de la placa.



a)

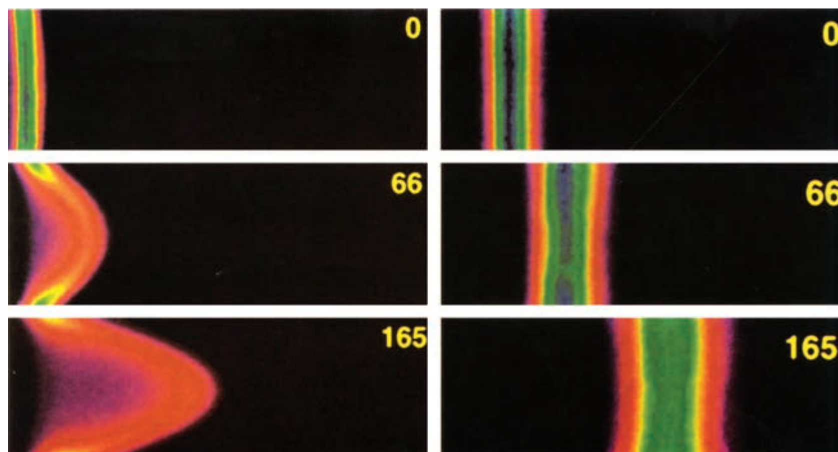


b)



c)

LÁMINA EN COLOR 26 **Dióxido de carbono supercrítico (recuadro 25.2)** *a*) Dióxido de carbono líquido en una cámara de acero de 60 mL a 30 ºC y 6,9 MPa. El color rojo se debe a un poco de I_2 añadido al líquido para hacerlo visible. *b*) Principio de la transición a fase supercrítica a medida que se eleva la temperatura. *c*) Dióxido de carbono supercrítico constituyendo una única fase. [Tomado de H. Black, *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, *30*, 124A. Fotos cedidas por D. Pesiri y W. Tumas, Los Alamos National Laboratory.] Para una demostración en clase de la transición crítica del SF_6, ver R. CHANG y J. F. SKINNER, «A Lecture Demonstration of the Critical Phenomenon», *J. Chem. Ed*., **1992**, *69,* 158.



Flujo hidrodinámico →
capilar de 100 μm de diámetro

Flujo electroosmótico →
capilar de 75 μm de diámetro

LÁMINA EN COLOR 27 Perfiles de velocidad para los flujos hidrodinámico y electroosmótico (apartado 26.5) Imágenes de un colorante fluorescente dentro de un tubo capilar a los 0,66 y 165 ms después de empezar a fluir. En estas imágenes se asignan diferentes colores a distintas intensidades de fluorescencia y se representa en azul la máxima concentración del colorante y en rojo la mínima. [Tomado de P. H. PAUL, M. G. GARGUILO y D. J. RAKESTRAW, «Imaging of Pressure- and Electrokinetically Driven Flows Through Open Capillaries», *Anal. Chem.*, **1998**, *70,* 2459. Ver también D. ROSS, T. J. JOHNSON y L. E. LOCASCIO, «Imaging Electroosmotic Flow in Plastic Microchannels», *Anal. Chem.*, **2001**, *73,* 2509.]

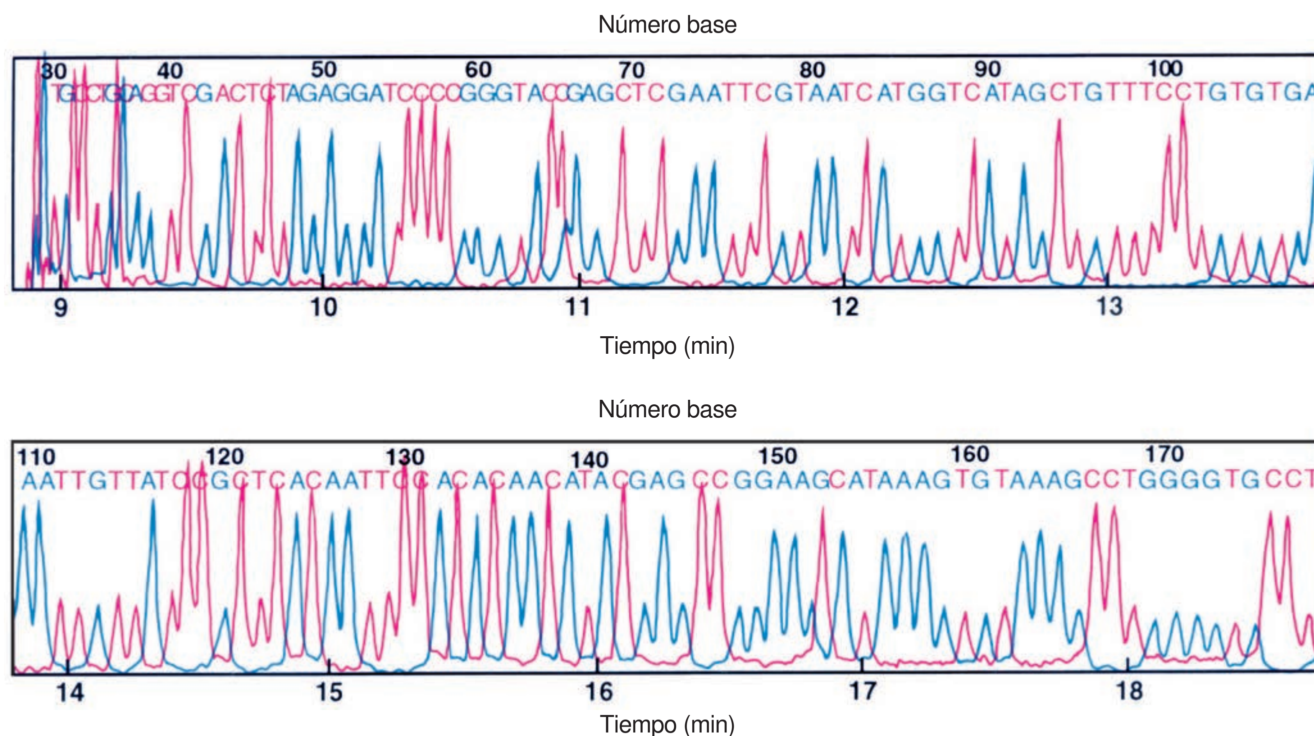


LÁMINA EN COLOR 28 Secuenciación de DNA por electroforesis capilar en gel con marcadores fluorescentes (apartado 26.6) Los picos altos rojos corresponden a cadenas que terminan en citosina y los picos rojos cortos corresponden a timina. Los picos azules altos se deben a adenina y los cortos indican guanina. Se necesitaron dos marcadores fluorescentes distintos y dos longitudes de fluorescencia para generar esta información. [Tomado de M.C. Ruíz-Martínez, J. Berka, A. Belenkii, F. Foret., A.W. Miller y B.L. Karger, *Anal. Chem.,* **1993***, 65,* 2851.]

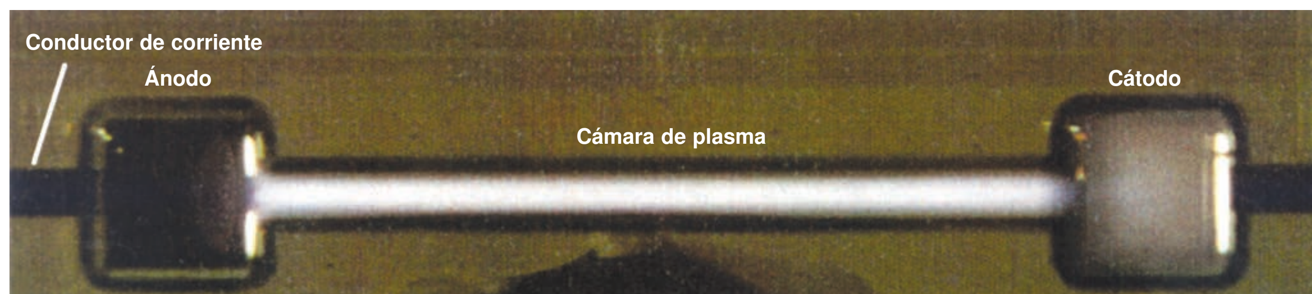
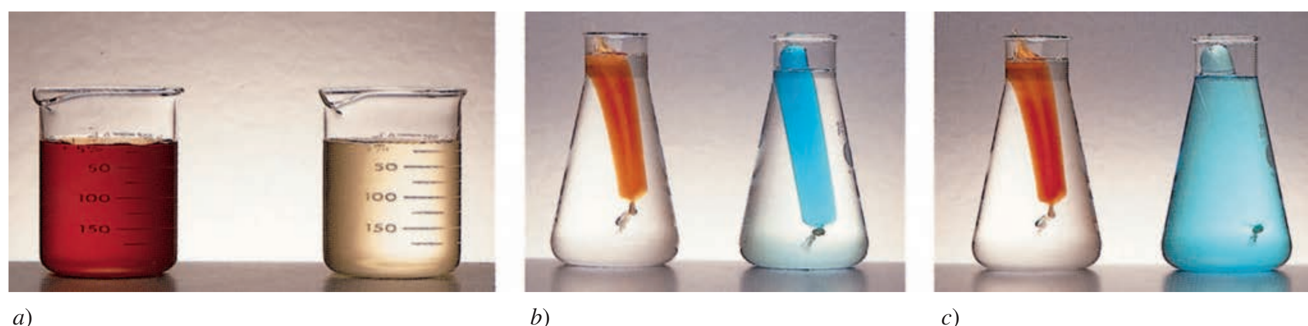


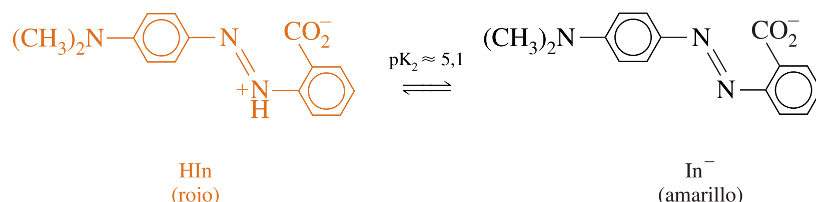
LÁMINA EN COLOR 29 **Plasma en un chip (apartado 26.6)** Uno de los dispositivos más llamativos incorporados a un chip es un plasma de helio de corriente continua, de un volumen de 50 nL, que opera a 0,1 bar a 850 V y 60 μA. Los hidrocarburos contenidos en una corriente gaseosa al pasar por el plasma se descomponen en fragmentos, que emiten frecuencias características de luz. El tiempo de vida de este dispositivo experimental es de sólo 2 h, en que tiene lugar la evaporación catódica (*sputtering*), o pérdida de material electródico causado por el bombardeo de los iones He^{+} contra el cátodo. [Tomado de J. C. T. EIJKEL, H. STOERI y A. MANZ, «A Molecular Emission Detector on a Chip Employing a Direct Current Microplasma», *Anal. Chem.*, **1999**, *71,* 2600. La fotografia es gentileza de A. Manz, Imperial College, Londres.]



a) *b*) *c*)

LÁMINA EN COLOR 30 **Coloides y diálisis (demostración 27.1)** *a*) Fe(III) acuoso ordinario (derecha) y Fe(III) coloidal (izquierda). *b*) Bolsas de diálisis que contienen Fe(III) coloidal (izquierda) y una disolución de Cu(II) (derecha) inmediatamente después de colocarlos en matraces con agua. *c*) Después de 24 horas de diálisis, el Cu(II) se ha difundido por fuera y se dispersa uniformemente entre la bolsa y el matraz, pero el Fe(III) coloidal permanece dentro de la bolsa.

Consideremos el rojo de metilo, que es un indicador que cambia de color rojo (HIn) a amarillo (In^-) en las proximidades de pH 5,1:



Dado que los espectros de HIn y In^- (de una misma concentración) se cruzan a 465 nm, todos los espectros de la figura 19.6 pasan por este punto. (Si los espectros de HIn y In^- se cruzasen en varios puntos, cada uno de ellos sería un punto isosbéstico.)

Para ver por qué existe un punto isosbéstico, basta partir de la ecuación de la absorbancia de la disolución a 465 nm:

$$A^{465} = \varepsilon^{465}_{\mathrm{HIn}} b[\mathrm{HIn}] + \varepsilon^{465}_{\mathrm{In^-}} b[\mathrm{In^-}] \qquad \mathbf{(19.8)}$$

Pero puesto que los espectros de los compuestos puros HIn y In^- (de la misma concentración) se cruzan a 465 nm, $\varepsilon^{465}_{\mathrm{HIn}}$ debe ser igual a $\varepsilon^{465}_{\mathrm{In^-}}$. Haciendo $\varepsilon^{465}_{\mathrm{HIn}} = \varepsilon^{465}_{\mathrm{In^-}} = \varepsilon^{465}$, podemos sacar factor común en la ecuación 19.8:

$$A^{465} = \varepsilon^{465} b([\mathrm{HIn}] + [\mathrm{In^-}]) \qquad \mathbf{(19.9)}$$

En la figura 19.6, todas las disoluciones contienen la misma concentración total de rojo de metilo (= [HIn] + [In^-]). Lo único que varía es el pH. Por consiguiente, la suma de las concentraciones en la ecuación 19.9 es constante, y A^{465} es constante.

Se presenta un punto isosbéstico cuando $\varepsilon_X = \varepsilon_Y$ y [X] + [Y] es constante.

19.2 Determinación de la constante de equilibrio. Gráfico de Scatchard

Para medir una constante de equilibrio, se deben medir las concentraciones (en realidad, actividades) de las especies que intervienen en el equilibrio. Este apartado muestra cómo se puede usar la espectrofotometría con este fin.[6]

Puesto que la absorbancia es proporcional a la *concentración* (no a la actividad) se tienen que convertir las concentraciones en actividades para obtener las verdaderas constantes de equilibrio.

Examinemos el equilibrio en el que las especies P y X reaccionan para formar PX



$$\mathrm{P} + \mathrm{X} \rightleftharpoons \mathrm{PX} \qquad \mathbf{(19.10)}$$

Si no se tienen en cuenta los coeficientes de actividad se puede escribir

$$K = \frac{[\mathrm{PX}]}{[\mathrm{P}][\mathrm{X}]} \qquad \mathbf{(19.11)}$$

Consideremos una serie de disoluciones en las que se va añadiendo incrementos de X a una cantidad constante de P. Llamando P_0 a la concentración total de P (en forma de P o de PX), se puede escribir

$$[\mathrm{P}] = \mathrm{P}_0 - [\mathrm{PX}] \qquad \mathbf{(19.12)}$$

Se puede comprobar que la ecuación 19.12 es un balance de masas.

Ahora bien, la expresión del equilibrio, ecuación 19.11, se puede reordenar como sigue:

$$\frac{[\mathrm{PX}]}{[\mathrm{X}]} = K[\mathrm{P}] = K(\mathrm{P}_0 - [\mathrm{PX}]) \qquad \mathbf{(19.13)}$$

La representación de [PX] / [X] frente a [PX] tendrá una pendiente igual a $-K$, y se denomina **gráfico de Scatchard**.[7] Se emplea mucho para medir constantes de equilibrio, especialmente en Bioquímica.

Un *gráfico de Scatchard* es una representación de [PX]/[X] frente a [PX] cuya pendiente es $-K$.

Si se conoce [PX], se puede hallar [X] utilizando el balance de masas

$$\mathrm{X}_0 = [\text{total X}] = [\mathrm{PX}] + [\mathrm{X}]$$

Para medir [PX], se podría usar la absorbancia medida en un espectrofotómetro. Supongamos que P y PX absorben a la longitud de onda λ, y que X no presenta absorbancia a esta longitud de onda. Por simplicidad, supongamos que las medidas se hacen en una cubeta de camino óptico 1,000 cm. Esta condición nos permite suprimir b (=1,000 cm) al escribir la ley de Beer.

La absorbancia a una longitud de onda es la suma de las absorbancias de PX y P.

$$A = \varepsilon_{PX}[PX] + \varepsilon_P[P]$$

Sustituyendo $[P] = P_0 - [PX]$, se puede escribir

$$A = \varepsilon_{PX}[PX] + \underbrace{\varepsilon_P P_0}_{A_0} - \varepsilon_P[PX] \qquad (19.14)$$

Pero $\varepsilon_P P_0$ es A_0, la absorbancia inicial antes de añadir nada de X. Por lo tanto,

$$A = [PX](\varepsilon_{PX} - \varepsilon_P) + A_0 \quad \Rightarrow \quad [PX] = \frac{\Delta A}{\Delta \varepsilon} \qquad (19.15)$$

donde $\Delta\varepsilon$ es igual a $\varepsilon_{PX} - \varepsilon_P$ y ΔA $(= A - A_0)$ es la absorbancia observada menos la absorbancia inicial en cualquier punto de la valoración.

Sustituyendo la expresión de [PX] de la ecuación 19.15 en la ecuación 19.13 se obtiene

Ecuación de Scatchard:
$$\frac{\Delta A}{[X]} = K\Delta\varepsilon P_0 - K\Delta A \qquad (19.16)$$

El problema 19.12 nos proporciona otra forma de hallar *K*, usando el programa SOLVER de Excel.

La representación de $\Delta A/[X]$ frente a ΔA es una línea recta de pendiente $-K$. La absorbancia medida mientras se valora P con X se puede utilizar para hallar la constante de equilibrio de la reacción de X con P.

En la aplicación de la ecuación 19.16, de ordinario, se presentan dos casos. Si la constante de equilibrio es pequeña, se necesitan grandes concentraciones de X para observar la formación de PX. Por consiguiente, $X_0 >> P_0$, y la concentración de X libre en la ecuación 19.16 se puede considerar igual a la concentración inicial, X_0. O bien, si *K* no es pequeña, entonces [X] no es igual a X_0, y se puede medir [X]. El mejor procedimiento es una medida independiente de [X], bien a otra longitud de onda, bien midiendo una propiedad física distinta.

En la práctica, los errores inherentes a un gráfico de Scatchard pueden ser importantes. Si se define la fracción de saturación de P como

$$\text{Fracción de saturación} = S = \frac{[PX]}{P_0} \qquad (19.17)$$

se puede ver que los datos más exactos se obtienen para $0{,}2 \lesssim S \lesssim 0{,}8$.[8] Para verificar que se cumple el equilibrio (19.10) se deben obtener datos en un intervalo que represente aproximadamente el 75% de la curva de saturación. Algunos cometen errores explorando una porción muy reducida de la curva de reacción sin incluir la región $0{,}2 \lesssim S \lesssim 0{,}8$.

19.3 El método de la variaciones continuas

En el apartado anterior se ha considerado el equilibrio



$$P + X \rightleftharpoons PX \qquad (19.18)$$

Supongamos ahora que se forman varios complejos:



$$P + 2X \rightleftharpoons PX_2 \qquad (19.19)$$



$$P + 3X \rightleftharpoons PX_3 \qquad (19.20)$$

Si predomina un complejo (por ejemplo, PX_2), el **método de las variaciones continuas** (también llamado *método de Job*) nos permite identificar la estequiometría del complejo predominante.

El procedimiento clásico consiste en mezclar alícuotas de disoluciones equimoleculares de P y X (probablemente seguida de dilución a un volumen constante), de forma que la concentración total (formal) de P + X permanezca constante. Por ejemplo, se podrían mezclar disoluciones de partida de P 0,50 mM y X 0,50 mM, como se muestra en la tabla 19.1, originando varias relaciones de X: P, pero con una concentración total constante de 1,00 mM. A continuación se mide la absorbancia de cada disolución a una longitud de

Tabla 19.1 Disoluciones para el método de variaciones continuas

mL de P 2,50 mM	mL de X 2,50 mM	Relación molar (X:P)	Fracción molar de X $\left(\frac{\text{mol X}}{\text{mol X + mol P}}\right)$
1,00	9,00	9,00:1	0,900
2,00	8,00	4,00:1	0,800
2,50	7,50	3,00:1	0,750
3,33	6,67	2,00:1	0,667
4,00	6,00	1,50:1	0,600
5,00	5,00	1,00:1	0,500
6,00	4,00	1:1,50	0,400
6,67	3,33	1:2,00	0,333
7,50	2,50	1:3,00	0,250
8,00	2,00	1:4,00	0,200
9,00	1,00	1:9,00	0,100

NOTA: Todas las disoluciones son diluidas a un volumen total de 25,0 mL con un tampón.

onda adecuada, y se representan las absorbancias *corregidas* (definidas en la ecuación 19.21) frente a la fracción molar de X. *Se alcanza la absorbancia máxima en la composición que corresponde a la estequiometría del complejo predominante.*

La absorbancia corregida se define como la absorbancia medida menos la absorbancia que se produciría por P o X solos:

$$\text{Absorbancia corregida} = \text{Absorbancia medida} - \varepsilon_P b P_T - \varepsilon_X b X_T \qquad (19.21)$$

donde ε_P y ε_X son las absortividades molares de P y X puros, respectivamente, b es el camino óptico de la muestra, y P_T y X_T son las concentraciones totales (formales) de P y de X en la disolución. Para la primera disolución de la tabla 19.1, $P_T = (1{,}00/25{,}0)\,(2{,}5\text{ mM}) = 0{,}100$ mM y $X_T = (9{,}00/25{,}0)(2{,}50\text{ mM}) = 0{,}900$ mM. Si P y X no absorben a la longitud de onda de interés, no es necesaria la corrección de absorbancia.

El máximo de absorbancia se presenta a la fracción molar de X que corresponde a la estequiometría del compuesto (figura 19.7). Si el complejo predominante es PX_2, el máximo se presenta a la fracción molar de X = 2/(2+1) = 0,667.

$$\text{Fracción molar de X en } P_aX_b = \frac{b}{b+a} \quad (= 0{,}667 \text{ cuando } b = 2 \text{ y } a = 1)$$

Si la especie predominante fuera P_3X, el máximo se presentaría a una fracción molar de X =1/(1+3) = 0,250.

Para la reacción $P + nX \rightleftharpoons PX_n$, se podría demostrar que $[PX_n]$ alcanza un máximo cuando las concentraciones iniciales están en relación $[X]_0 = n[P]_0$. Para conseguirlo escribir $K = [PX_n]/\{([P]_0 - [PX_n])([X]_0 - n[PX_n])\}$ e igualar las derivadas parciales $\partial[PX_n]/\partial[P]_0$ y $\partial[PX_n]/\partial[X]_0$ a 0.

Método de variaciones continuas:



$$P + nX \rightleftharpoons PX_n$$

El máximo de absorbancia se presenta cuando (la fracción molar de X) = $n/(n + 1)$.

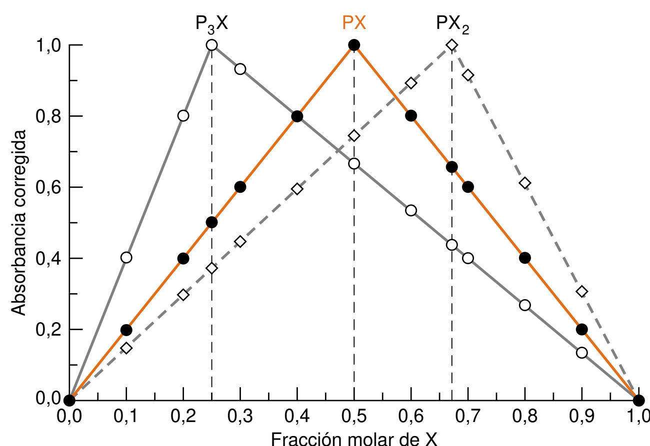


Figura 19.7 Comportamiento ideal de los gráficos de Job para la formación de complejos P_3X, PX y PX_2.

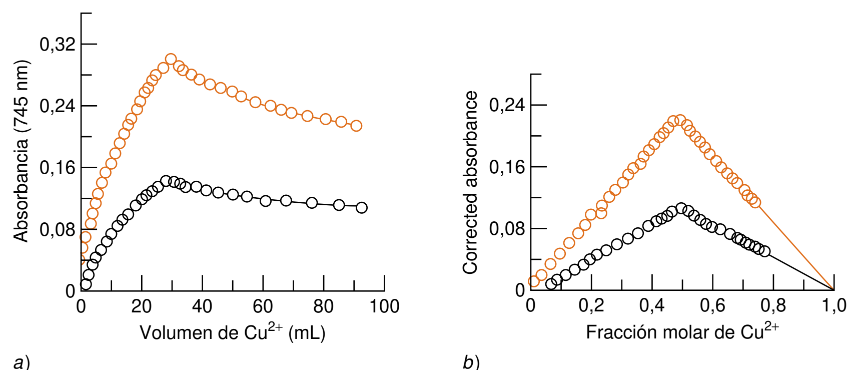


Figura 19.8 *a*) Valoración espectrofotométrica de 30,0 mL de EDTA en tampón acetato con $CuSO_4$ en el mismo tampón. Curva superior: [EDTA] = [Cu^{2+}] = 5,00 mM. Curva inferior: [EDTA] = [Cu^{2+}] = 2,50 mM. La absorbancia no se ha corregido. *b*) Transformación de los datos a un formato de fracciones molares. La absorbancia de $CuSO_4$ a la misma concentración formal se ha restado de cada punto de *a*. EDTA es transparente a esta longitud de onda. [Tomado de Z. D. HILL y P. MACCARTHY, «Novel Approach to Job's Method», *J. Chem. Ed.,* **1986**, *63*, 162.]

Al aplicar este método de variaciones continuas hay que tomar algunas precauciones:

1. Verificar que el complejo cumple la ley de Beer.
2. Usar una fuerza iónica y un pH constantes, cuando sea necesario.
3. Hacer lecturas a más de una longitud de onda; el máximo se debe presentar a la misma fracción molar para todas las longitudes de onda.
4. Experimentar a diferentes concentraciones totales de P + X. Si se prepara otro conjunto de disoluciones en las mismas proporciones que en la tabla 19.1, pero partiendo de disoluciones 5,00 mM, el máximo debe continuar presentándose a la misma fracción molar.

Aunque el método de variaciones continuas se puede realizar con muchas disoluciones independientes, semejantes a las de la tabla 19.1, es más razonable hacer una valoración. La figura 19.8a muestra los resultados de la valoración de EDTA con Cu^{2+}. La figura 19.8b, la abscisa se ha transformado en fracciones molares de Cu^{2+} = [moles de Cu^{2+}] / [moles de Cu^{2+}+ moles de EDTA] en lugar de volumen de Cu^{2+}. El máximo acusado para una fracción molar de 0,5 indica que se ha formado el complejo 1:1. Si la constante de equilibrio no es grande, el máximo aparecerá más achatado que el la figura 19.8b. La curvatura se puede tomar como una estimación de la constante de equilibrio.[9]

19.4 Análisis por inyección en flujo[10]

El **análisis por inyección en flujo** se basa en inyectar una muestra a una corriente de líquido en movimiento que contiene los reactivos. Al cabo de un tiempo adecuado durante el que reacciona la muestra, ésta llega al detector, que de ordinario es la cubeta de un espectrofotómetro. La inyección en flujo se usa mucho en análisis médicos y farmacéuticos, análisis de agua, y en el control de procesos industriales.

En la figura 19.9a se esquematiza una corriente de disolvente portador que se fuerza a pasar de forma continua a través de un inyector, donde se le añade un volumen entre 40 y 190 μL de muestra. La corriente portadora se combina luego con una corriente de reactivo, y la disolución resultante pasa a través de una espiral, de modo que tengan tiempo suficiente para reaccionar el reactivo y la muestra. La concentración del analito en la muestra se determina midiendo la absorbancia de la corriente, como se muestra en la figura 25.17. Típicamente se utilizan caudales de 0,5-2,5 mL / min, y diámetros de tubos de teflón para construir el sistema de alrededor 0,5 mm. Las espirales de reacción tienen 10-190 cm de longitud, para permitir tiempos adecuados de reacción. Se pueden hacer análisis replicados completos en 19-60 segundos.

La figura 19.9b da una idea de las variaciones posibles del análisis de inyección en flujo. En este ejemplo, los reactivos 1 y 2 se mezclan y se añaden a la muestra en el porta-

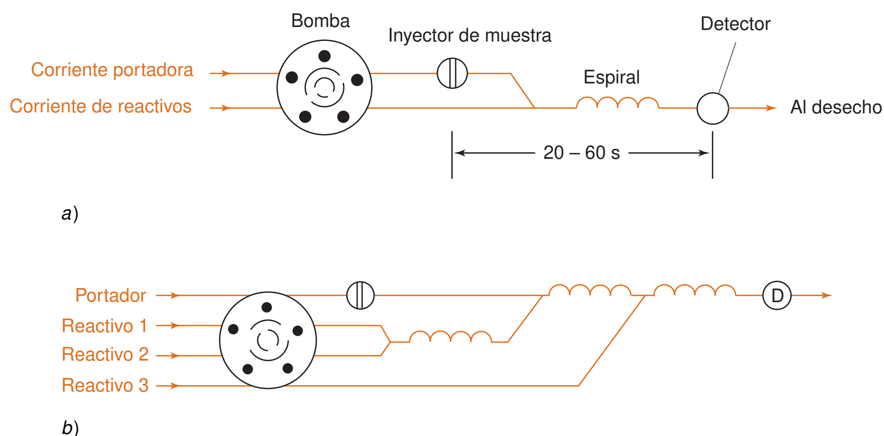


Figura 19.9 Diagramas esquemáticos de un análisis por inyección en flujo, con dos esquemas diferentes de adición de reactivos.

dor antes de añadir el reactivo 3. Un equipo comercial (figura 19.10) permite montar fácilmente diferentes sistemas de flujo. Otros sistemas están basados en la catálisis ejercida por el analito sobre una muestra desconocida.[11] Cuanto más analito hay en la muestra, en mayor extensión transcurre la reacción en un tiempo fijo, y mayor es la concentración del producto que se mide. Las corrientes de reactivo pueden hacerse pasar a través de columnas de reacción, intercambiadores iónicos, tubos de diálisis, difusores de gases, reactores fotoquímicos y equipos de extracción con disolventes. Los detectores utilizados pueden medir absorbancia, luminiscencia o quimiluminiscencia,[12] o también podrían estar basados en potenciometría o amperometría.

Un rasgo distintivo del análisis por inyección en flujo es que es rápido y fácilmente repetitivo. La figura 19.11 muestra patrones y muestras analizadas por triplicado para medir el contenido en H_2O_2 en el aire en ppb (nL/L). Cada análisis tarda menos de tres minutos.

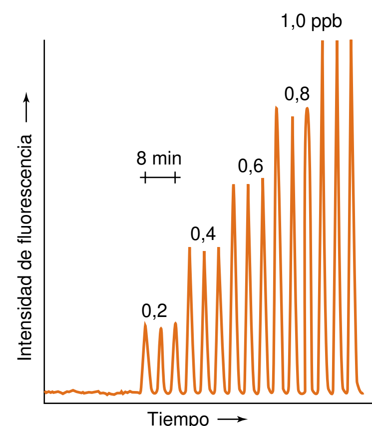


Figura 19.11 Análisis de inyección en flujo a niveles de ppb de H_2O_2 en aire, basado en la formación de un producto fluorescente. [Tomado de J. Li y P. K. Dasgupta, «Measurement of Atmospheric H_2O_2 and Hydroxymethyl Hydroperoxide with a Diffusion Scrubber and Light Emitting Diode-Liquid Core Waveguide-Based Fluorometry», *Anal. Chem.,* **2000**, *72*, 5338.]

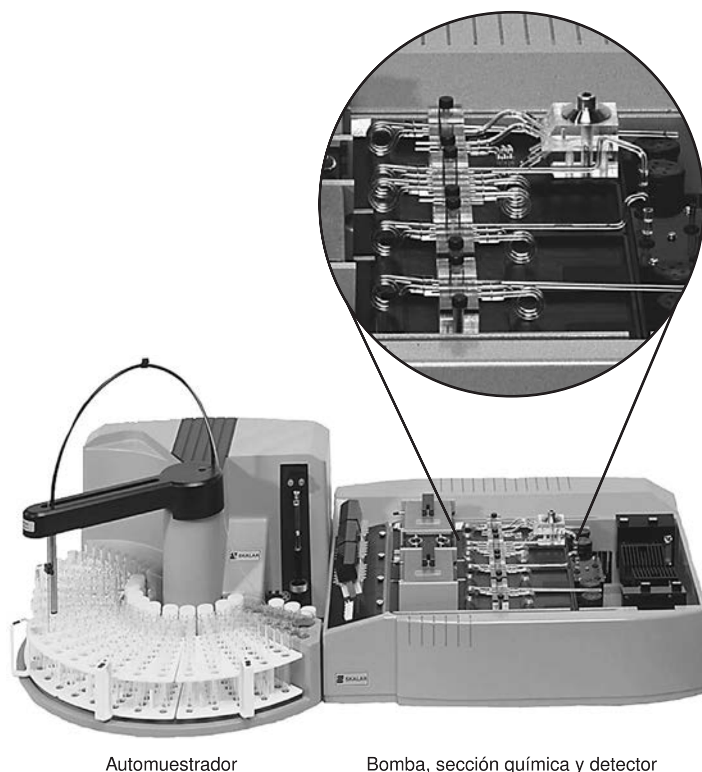


Figura 19.10 Equipo de análisis por inyección en flujo, con una ampliación de la sección donde tienen lugar los procesos químicos. Se pueden instalar fácilmente otros elementos modulares para hacer diferentes tipos de análisis. [Con autorización de Skalar, Inc., Norcross, GA.]

Rosalyn Yalow recibió el premio Nobel de medicina en 1977 por el desarrollo de técnicas de inmunoensayo en los años 50, usando proteínas marcadas con ^{131}I radiactivo para permitir su detección. En este trabajo pionero, Yalow, que era física, trabajó con Solomon Berson, que era doctor en medicina.

19.5 Inmunoensayos

La fluorescencia encuentra una importante aplicación en los **inmunoensayos**, que son análisis que emplean anticuerpos para detectar a un analito. Un *anticuerpo* es una proteína producida por el sistema inmune de un animal en respuesta a una molécula extraña llamada *antígeno*. El anticuerpo reconoce al antígeno que estimuló la síntesis del anticuerpo. La constante de formación del complejo anticuerpo-antígeno es muy grande, mientras que el enlace del anticuerpo con otras moléculas es débil.

La figura 19.12 ilustra el principio de un *inmunoensayo sobre un soporte sólido con un marcador enzimático (enzyme-linked immunosorbent assay)*, llamado abreviadamente ELISA en bibliografía bioquímica.[13-15] El anticuerpo 1, que es específico para el analito de interés (el antígeno), está unido a un soporte polimérico. En los pasos 1 y 2 se incuba el analito con el anticuerpo unido al polímero para formar un complejo. La fracción de los sitios de anticuerpo que se unen al analito es proporcional a la concentración de analito en la muestra. A continuación se lava la superficie para eliminar a las sustancias que no han reaccionado. En los pasos 3 y 4 el complejo anticuerpo-antígeno se trata con un anticuerpo 2 que reconoce otra porción del analito. El anticuerpo 2 se prepara especialmente para este ensayo, enlazándolo covalentemente (marcándolo) con un enzima, que se usará después en el proceso. El exceso de sustancias que no han reaccionado se elimina de nuevo.

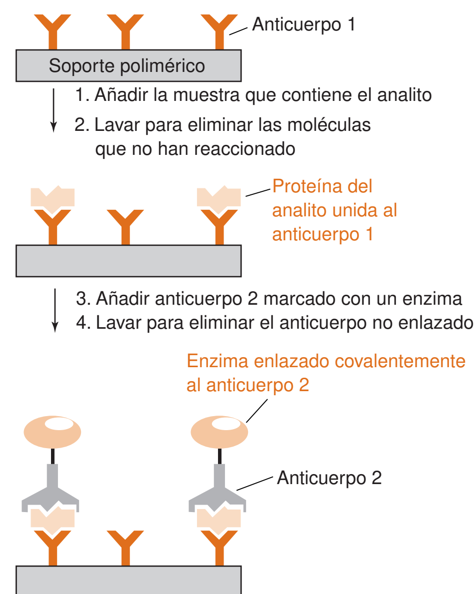


Figura 19.12 Ensayo con reactivo inmune sorbido, utilizando un marcador enzimático. El anticuerpo 1, que es específico del analito de interés, se fija en un soporte polimérico, y se trata con la muestra problema. Después de lavar las moléculas que no han reaccionado, el analito permanece unido al anticuerpo 1. Este analito así unido se trata luego con el anticuerpo 2, que lleva enlazado covalentemente un enzima, y que reconoce un punto activo diferente del analito. Después de lavar todo el material que no ha reaccionado, cada molécula de analito queda unida a un enzima, que se usará como se indica en la figura 19.13.

El enzima unido al anticuerpo 2 es vital para el análisis cuantitativo. La figura 19.13 muestra dos modos cómo se puede usar el enzima. En la izquierda de la figura, el enzima transforma un reactivo incoloro en un reactivo coloreado. Como una molécula de enzima cataliza muchas veces la misma reacción, se crean muchas moléculas de producto coloreado por cada molécula de analito. Por tanto, el enzima *amplifica* la señal en el análisis quí-

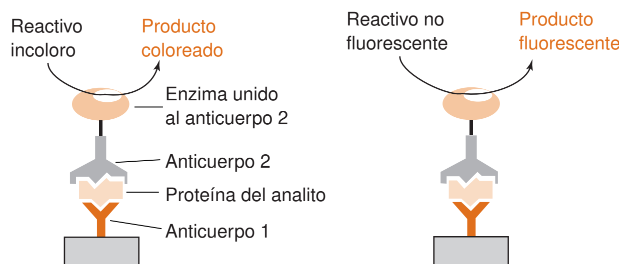


Figura 19.13 El enzima enlazado al anticuerpo puede catalizar reacciones que producen productos coloreados o fluorescentes. Cada molécula de analito fijado en el inmunoensayo produce muchas moléculas de producto coloreado o fluorescente, que pueden ser fácilmente medidas.

mico. Cuanto mayor es la concentración del analito en la muestra original, más enzima se enlaza y mayor es el grado de la reacción catalizada por el enzima. En la parte derecha de la figura, el enzima convierte un reactivo no fluorescente en un producto fluorescente. Los ensayos de este tipo de reactivo inmune sorbido, usando marcadores enzimáticos colorimétricos o fluorimétricos, son sensibles a menos de un nanogramo de analito. Existen ensayos de embarazo basados en análisis inmunológico de la proteína placental de la orina.

Inmunoensayos en análisis ambiental

Existen en el comercio equipos de inmunoensayos para la discriminación y análisis de pesticidas, sustancias químicas industriales, explosivos y toxinas microbianas que se encuentran en concentraciones de partes por trillón a partes por millón en aguas subterráneas, suelos y alimentos. Una ventaja de discriminar en el mismo lugar es que las regiones no contaminadas que no requieren mayor atención quedan fácilmente identificadas. Un inmunoensayo puede ser de 20 a 40 veces más barato que un análisis cromatográfico. Los inmunoensayos requieren menos de 1 mL de muestra, y se pueden hacer entre 0,3 y 3 h en el lugar donde se encuentra la muestra. Los análisis cromatográficos, por lo general, se tienen que hacer en el laboratorio, y pueden requerir varios días, porque el analito primero se debe extraer o concentrar, a fin de obtener una concentración adecuada partiendo de un volumen grande de muestra, que puede llegar a ser hasta de un litro.

Inmunoensayos de fluorescencia con resolución temporal[17]

La sensibilidad de los inmunoensayos por fluorescencia se puede aumentar en un factor de 100 (y detectar así analitos hasta 10^{-13} M) haciendo medidas de fluorescencia con resolución temporal del ion lantánido Eu^{3+}. Los cromóforos orgánicos, como la fluoresceína, tienen el inconveniente de adolecer de una gran fluorescencia de fondo entre 350-600 μm, a causa del disolvente, solutos y partículas en suspensión. Esta fluorescencia, debida de ordinario al fondo, suele desaparecer prácticamente al cabo de 100 microsegundos, después de la excitación. Sin embargo, la intensa luminiscencia a 615 nm del Eu^{3+} tiene un tiempo de vida mucho más largo, decayendo a $1/e = 37\%$ de su intensidad inicial al cabo de unos 700 μs. En una medida de fluorescencia con resolución temporal (figura 19.14), la luminiscencia se mide entre 200 y 600 μs después de un breve impulso de luz ultravioleta a 340 nm. El siguiente impulso se lanza 1000 μs después, y el ciclo se repite aproximadamente 1000 veces por segundo. Rechazando la emisión a 200 μs a partir de la excitación, la mayor parte de la fluorescencia de fondo no se observa.

La figura 19.15 muestra cómo se puede incorporar Eu^{3+} a un inmunoensayo. Se inmoviliza un grupo quelante de iones lantánidos en el anticuerpo 2 de la figura 19.13. Mientras permanece unido al anticuerpo, a través del agente quelante, el Eu^{3+} presenta sólo una débil luminiscencia. Después de completar todos los pasos de la figura 19.12, se baja el pH de la disolución, en presencia de un agente quelante soluble, que extrae el ion metálico y lo pasa a la disolución. Se puede detectar así una fuerte luminiscencia del ion metálico solubilizado mediante una medida por resolución temporal.

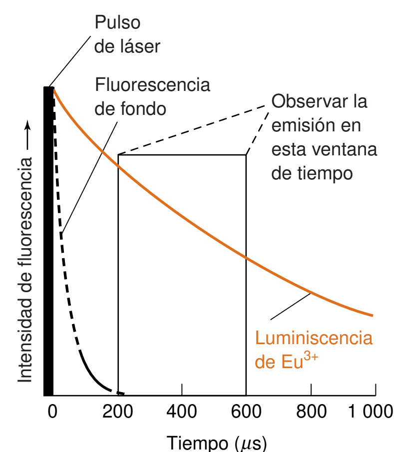


Figura 19.14 Intensidad de emisión en un experimento de fluorescencia con resolución temporal.

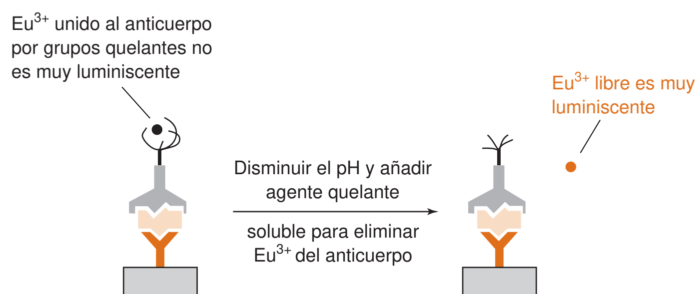
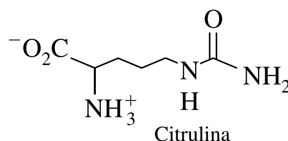
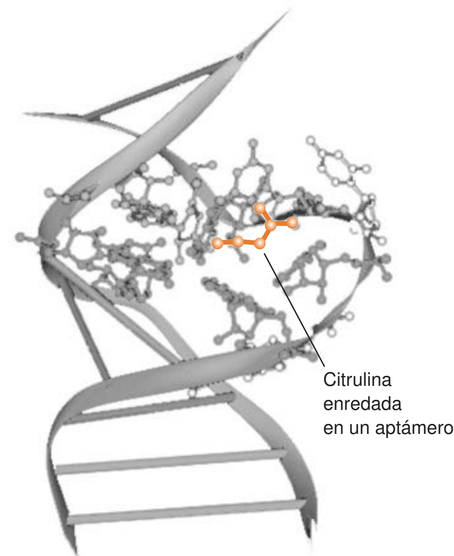


Figura 19.15 El anticuerpo 2 del inmunoensayo de la figura 19.12 se puede marcar con ion Eu^{3+}, que no es muy luminiscente cuando está inmovilizado en el anticuerpo. Para acabar el análisis, se baja el pH de la disolución para liberar el ion Eu^{3+}, que una vez libre es muy luminiscente.

Figura 19.16 Aptámero que se une específicamente a la citrulina dentro de un receptáculo que forma una pequeña porción de RNA. Las líneas rectas largas representan bases de nucleótido unidas por puentes de H. La estructura tridimensional se dedujo a partir de resonancia magnética nuclear. [M. FAMULOK, G. MAYER y M. BLIND, «Nucleic Acid Aptamers—From Selection in Vitro to Applications in Vivo», *Acc. Chem. Res.,* **2000**, *33*, 591.]





Aptámeros: «Anticuerpos» de ácidos nucleicos sintéticos

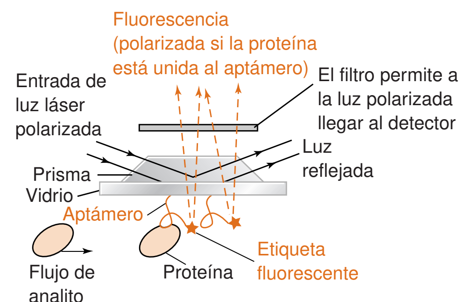
A diferencia de los anticuerpos, que son proteínas frágiles que deben almacenarse en frío, los aptámeros son moléculas orgánicas estables, de una larga vida conservados a temperatura ambiente. Los aptámeros tienen una gran potencialidad para preparar sensores químicos muy específicos

Los **aptámeros** son entre unos 15 y 40 pares de bases de DNA (ácido desoxirribonucleico) o RNA (ácido ribonucleico), que se unen intensa y selectivamente a una molécula específica. Se selecciona un aptámero de una molécula objetivo deseada, dentro de una serie de secuencias aleatorias de DNA o RNA, mediante ciclos sucesivos de unión con el objetivo, eliminación del material no unido y replicación el ácido nucleico unido. Una vez conocida la secuencia de ácidos nucleicos del aptámero de un objetivo específico, ese aptámero puede sintetizarse en grandes cantidades. El aptámero se comporta como un «anticuerpo» sintético hecho a medida. Los aptámeros pueden unirse a pequeñas secciones de macromoléculas, tales como las proteínas, o pueden encerrar completamente una molécula pequeña, como se ve en la figura 19.16.

La figura 19.17 muestra una forma como se puede utilizar en análisis químico muy selectivo un aptámero que se une a una proteína específica. El aptámero está unido covalentemente a la superficie de una placa de vidrio sumergida en una corriente de analito. Al extremo libre del aptámero se le ha unido un marcador fluorescente. Cuando se expone a la luz láser, el marcador absorbe luz, y un poco después, emite radiación fluorescente. La luz láser está polarizada en el plano, lo que quiere decir que el campo eléctrico oscila en un solo plano, como se ilustra en la figura 18.1. Si el marcador no gira antes de emitir radiación fluorescente, la fluorescencia está polarizada preferentemente en el plano de la luz incidente. Las moléculas pequeñas, como los aptámeros, giran a una velocidad mayor que la de emisión de fluorescencia, de forma que su orientación resulta aleatoria, y su emisión prácticamente no está polarizada.

Si hay presente una proteína objetivo, se une con el aptámero y, debido a su tamaño, restringe mucho el movimiento del aptámero y del marcador unido a él. Ahora el marcador no se mueve tanto entre la absorción y la emisión de luz, y la fluorescencia está sustancialmente polarizada. El intervalo dinámico en el que el sistema responde a cambios en la concentración de la proteína objetivo es de ~5-200 nM.

Figura 19.17 Uso de un aptámero para el análisis químico sumamente selectivo de una proteína objetivo. La fluorescencia no está polarizada en ausencia de la proteína objetivo (analito), pero está polarizada cuando el objetivo está presente. La fluorescencia se emite en todas las direcciones, pero sólo se muestra la componente vertical ascendente que va al detector. [Adaptado de R. A. POTYRAILO, R. C. CONRAD, A. D. ELLINGON y G. M. HIEFTJE, «Adapting Selected Nucleic Acid Ligands (Aptamers) to Biosensors», *Anal. Chem.,* **1998**, *70*, 3419.]



19.6 Sensores basados en la amortiguación de la luminiscencia

Cuando una molécula absorbe un fotón, alcanza un estado excitado desde el que puede perder energía en forma de calor o puede omitir un fotón de menor energía (figura 18.13). El recuadro 19.1 describe cómo se puede convertir la luz absorbida en electricidad. A continuación se explica cómo las moléculas en estado excitado pueden utilizarse como sensores químicos (figura 19.18).



Figura 19.18 Sensor de oxígeno de fibra óptica que mide O_2 por su capacidad de amortiguar la luminiscencia del Ru(II) en la punta de la fibra. Un diodo que emite luz azul suministra la energía de excitación. [Cortesía de Ocean Optics, Dunedin, FL.]

Amortiguación (*quenching*) de la luminiscencia

Supongamos que la molécula M absorbe luz, pasando a un estado excitado M*.

$$\text{Absorción:}\quad \mathrm{M} + h\nu \rightarrow \mathrm{M^*} \qquad \text{velocidad} = \frac{d[\mathrm{M^*}]}{dt} = k_a[\mathrm{M}]$$

La velocidad a la que se forma M*, $d[\mathrm{M^*}]/dt$, es proporcional a la concentración de M. La constante de velocidad, k_a, depende de la intensidad de iluminación y de la absortividad de M. Cuanto más intensa es la luz y más eficientemente se absorbe, tanto más rápidamente se forma M*.

Después de la absorción, M* puede emitir un fotón, y volver al estado fundamental.

$$\text{Emisión:}\quad \mathrm{M^*} \rightarrow \mathrm{M} + h\nu \qquad \text{velocidad} = -\frac{d[\mathrm{M^*}]}{dt} = k_e[\mathrm{M^*}]$$

La velocidad a la que desaparece M* es proporcional a la concentración de M*. La molécula excitada también puede perder energía en forma de calor:

$$\text{Desactivación:}\quad \mathrm{M^*} \rightarrow \mathrm{M} + \text{calor} \qquad \text{velocidad} = -\frac{d[\mathrm{M^*}]}{dt} = k_d[\mathrm{M^*}]$$

Otra posibilidad es que la molécula excitada transfiera energía a otra molécula, llamada *amortiguador* (*quencher*, Q), que pasa así a un estado excitado (Q*):

$$\text{Amortiguación:}\ \mathrm{M^*} + \mathrm{Q} \rightarrow \mathrm{M} + \mathrm{Q^*} \qquad \text{velocidad} = -\frac{d[\mathrm{M^*}]}{dt} = k_q[\mathrm{M^*}][\mathrm{Q}]$$

Amortiguación (*quenching*) es el proceso de debilitamiento de emisión de una molécula excitada, por transferencia energética a otra molécula (el amortiguador).

El amotiguador excitado puede perder luego su energía en procesos muy variados.

En condiciones de iluminación constante, el sistema pronto alcanza un estado estacionario, en el cual las concentraciones de M y M* permanecen constantes. En el estado estacionario, la velocidad de aparición de M* debe ser igual a la velocidad de destrucción de M*. La primera es:

$$\text{Velocidad de aparición de M*} = \frac{d[\mathrm{M^*}]}{dt} = k_a[\mathrm{M}]$$

La velocidad de desaparición es la suma de las velocidades de emisión, desactivación y amortiguación.

$$\text{Velocidad de desaparición de M*} = k_e[\mathrm{M^*}] + k_d[\mathrm{M^*}] + k_q[\mathrm{M^*}][\mathrm{Q}]$$

Igualando las velocidades de aparición y de desaparición en el estado estacionario, resulta

$$k_a[\mathrm{M}] = k_e[\mathrm{M^*}] + k_d[\mathrm{M^*}] + k_q[\mathrm{M^*}][\mathrm{Q}] \tag{19.22}$$

El **rendimiento cuántico** de un proceso fotoquímico es la fracción de fotones absorbidos que produce el proceso deseado. Si el proceso tiene lugar cada vez que se absorbe un fotón, el rendimiento cuántico vale 1. El rendimiento cuántico puede valer entre 0 y 1.

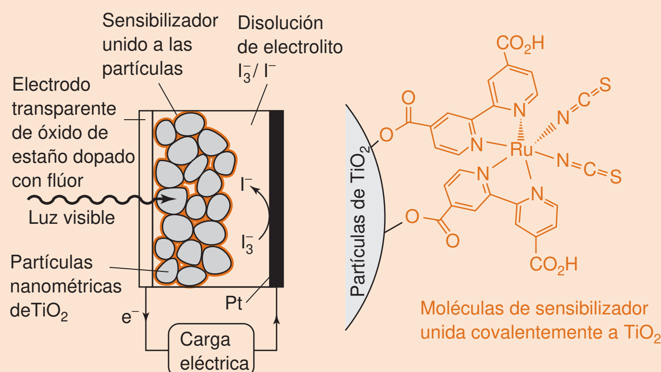
El rendimiento cuántico de emisión de M* es la velocidad (intensidad) de emisión partido por la velocidad de absorción. En ausencia de un amortiguador, este rendimiento cuántico se representa por Φ_0:

$$\Phi_0 = \frac{\text{fotones emitidos por segundo}}{\text{fotones absorbidos por segundo}} = \frac{\text{velocidad de emisión}}{\text{velocidad de absorción}} = \frac{k_e[\mathrm{M^*}]}{k_a[\mathrm{M}]}$$

Recuadro 19.1 Conversión de luz en electricidad

Los desiertos de la Tierra reciben 250-300 W/m^2 de radiación solar. Si se pudiese usar la energía solar con una eficacia del 10%, bastaría el 3% de esa radiación solar para obtener toda la energía que se consumió en el mundo en 1980. La célula solar que se describe aquí tiene una eficacia de conversión próxima al 10%.[18]

La luz solar penetra en la fotocélula a través de un electrodo transparente conductor de óxido de estaño dopado con flúor. El electrodo está recubierto con una capa, de 10 μm de espesor, de partículas de TiO_2, de un tamaño nanométrico, que a su vez están recubiertas con un *sensibilizador*. El sensibilizador es un complejo de Ru(II), que absorbe una gran fracción de la luz visible. La capa del sensibilizador con que está recubierto el electrodo plano es tan fina que absorbería sólo el 1% de la luz. Por el contrario, las partículas nanométricas de TiO_2 tienen tanta área superficial que hay suficiente sensibilizador para absorber el 99% de la luz que penetra en la célula.

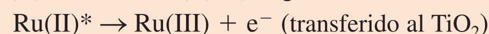


Características esenciales de una fotocélula basada en un sensibilizador recubierto de una capa de partículas de TiO_2 de tamaño nanométrico.

El TiO_2 es un semiconductor, lo que significa que tiene una conductividad eléctrica intermedia entre la de los aislantes y los metales. Los electrones de valencia de un semiconductor están en una banda de niveles de energía llamada *banda de valencia*. Los pocos electrones de energías más altas que se encuentran en la *banda de conducción* pueden moverse libremente por el material.[19]

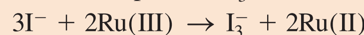
Cuando el sensibilizador Ru(II) absorbe luz, pasa a un estado excitado, el cual transfiere un electrón a la *banda de conducción* del TiO_2, en ~50 fs (50 × 10^{-15}s). Éste es uno de los procesos químicos más rápidos. En vez de volver del TiO_2 al Ru(III), los electrones circulan rápidamente, a través de un circuito externo (donde pueden desarrollar un trabajo útil), hasta el electrodo de Pt, que se encuentra a la derecha de la célula. En la superficie de Pt, el I_3^- que hay en la disolución se reduce a I^-, completándose el ciclo cuando el I^- reduce de nuevo el Ru(III) a Ru(II).

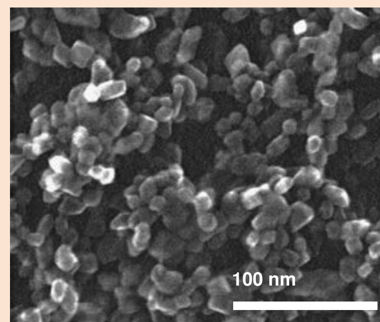

$$\text{Ru(II)} + h\nu \rightarrow \text{Ru(II)}^* \text{ (* significa estado excitado)}$$


$$\text{Ru(II)}^* \rightarrow \text{Ru(III)} + e^- \text{ (transferido al TiO}_2\text{)}$$

los e^- circulan a través del circuito desde el electrodo de óxido de estaño al electrodo de platino


$$\text{En electrodo de platino: } I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$$


$$3I^- + 2\text{Ru(III)} \rightarrow I_3^- + 2\text{Ru(II)}$$



Microfotografía electrónica de barrido de TiO_2 nanocristalino *sinterizado*. El sinterizado es un tratamiento térmico a 450 °C, que hace que las partículas pequeñas crezcan juntas formando puentes («cuellos») entre las partículas. [Tomado de A. Hagfeldt y M. Grätzel, «Molecular Photovoltaics», *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 269.]

Sustituyendo k_a[M] por su valor dado en la ecuación 19.22, y haciendo [Q] = 0 se obtiene una expresión del rendimiento cuántico de emisión en el estado estacionario:

Rendimiento cuántico de emisión en ausencia de amortiguación (Φ_0)

$$\Phi_0 = \frac{k_e[M^*]}{k_e[M^*] + k_d[M^*] + k_q[M^*][0]} = \frac{k_e}{k_e + k_d} \quad (19.23)$$

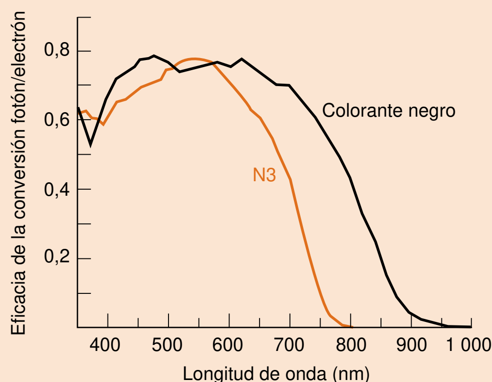
Si [Q] ≠ 0, el rendimiento cuántico de emisión (Φ_Q) es

La amortiguación reduce el rendimiento cuántico de emisión ($\Phi_Q < \Phi_0$).

$$\Phi_Q = \frac{k_e[M^*]}{k_e[M^*] + k_d[M^*] + k_q[M^*][Q]} = \frac{k_e}{k_e + k_d + k_q[Q]} \quad (19.24)$$

En los experimentos de amortiguación de luminiscencia,[21] la emisión se mide tanto en ausencia como en presencia de un amortiguador. Las ecuaciones 19.23 y 19.24 nos indican que los rendimientos relativos son

El gráfico muestra la eficacia con que los fotones que inciden por el lado izquierdo de la célula se convierten en electrones en el circuito. El sensibilizador colorante negro usa una región más amplia del espectro solar que el sensibilizador N3.

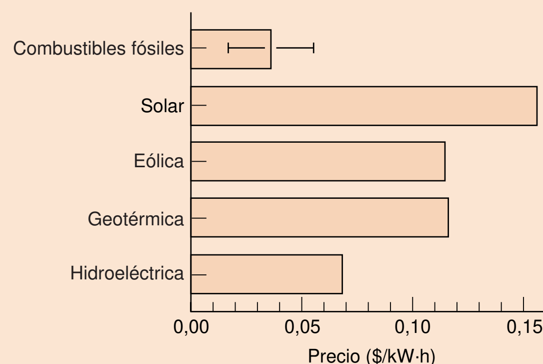


Espectros de fotoacción, que muestran la eficacia con la que los fotones incidentes en una célula solar se convierten en electrones en el circuito. Las dos curvas corresponden a distintos sensibilizadores de Ru(II) [Tomado de A. HAGFELDT y M. GRÄTZEL, «Molecular Photovoltaics», *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, 269.]

Convertir la luz solar directamente en electricidad es bueno, pero convertir la luz en un combustible, por ejemplo en H_2, que se pueda usar después en un motor o en una célula de combustible es aún mejor.[20] El combustible podría ser utilizado cuando se necesitase, no cuando luce el Sol. Las hojas verdes de las plantas utilizan la luz solar para reducir CO_2 a hidratos de carbono, que son oxidados de nuevo a CO_2 por animales y plantas, generando así energía.

Los humanos están agotando rápidamente las disponibilidades de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas) de la Tierra, que resultan ser también materias primas para plásticos, tejidos y muchos artículos esenciales. Nos encontraremos con un grave problema cuando se agoten las fuentes de materias primas. Además, quemar combustibles fósiles aumenta la cantidad de CO_2 en la atmósfera, con la consiguiente amenaza de cambio climático.

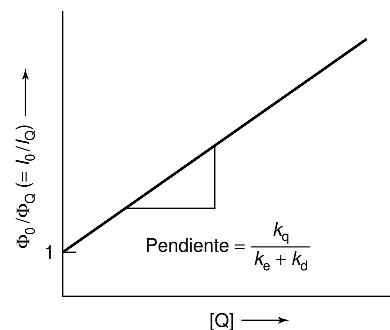
¿Por qué quemamos materias primas irremplazables? La respuesta más obvia es que la electricidad producida mediante la combustión de combustibles fósiles es más barata que la energía de fuentes renovables, tales como la energía solar, eólica y geotérmica. En 1995, el coste de la energía generada a partir de combustibles fósiles fue de entre 0,001 8 y 0,005 5 dólares por kW·h, mientras el coste medio a partir de fuentes renovables fue de 0,088 dólares por kW·h. Probablemente consumiremos combustibles fósiles hasta que este recurso, cada vez más escaso, sea demasiado caro, o hasta que el coste de la energía renovable disminuya lo suficiente. La energía nuclear es competitiva, en cuanto a coste, con los combustibles fósiles. Sin embargo, el miedo a accidentes potenciales, y algunos asuntos insolubles acerca del almacenamiento de residuos han frenado la construcción de centrales nucleares en los EE.UU. durante tres décadas.



Comparación de costes de compañías productoras de electricidad, en los EE.UU. en 1995. [Datos de C. M. COONEY, «Can Renewable Energy Survive Deregulation?" *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, *33*, 494A.]

Ecuación de Stern-Volmer:

$$\frac{\Phi_0}{\Phi_Q} = \frac{k_e + k_d + k_q[Q]}{k_e + k_d} = 1 + \left(\frac{k_q}{k_e + k_d}\right)[Q] \qquad (19.25)$$



Representación de la ecuación de Stern-Volmer.

La *ecuación de Stern-Volmer* afirma que si se mide la emisión relativa (Φ_0/Φ_Q) en función de la concentración del amortiguador, y se representa esta cantidad frente a [Q], se debe obtener una línea recta. La cantidad Φ_0/Φ_Q de la ecuación 19.25 es equivalente a I_0/I_Q, donde I_0 es la intensidad de emisión en ausencia de un amortiguador e I_Q es la intensidad en presencia de un amortiguador.

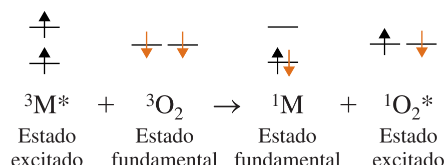
Sensores luminiscentes[22]

Muchos tipos de compuestos producen luminiscencia, que se puede utilizar analíticamente. Nos limitaremos a los complejos de Ru(II), que absorben muy bien la luz visible, y emiten

con gran eficacia luz a longitudes de onda mayores que las que absorben, son estables durante mucho tiempo y tienen un estado excitado de vida relativamente larga, cuya emisión amortiguan las moléculas de O_2 (lámina en color 18).[23]

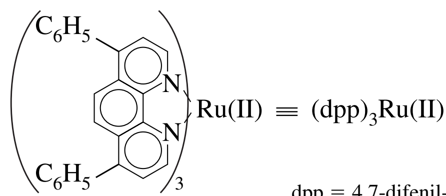
Como el oxígeno amortigua la luminiscencia de muchos compuestos, con frecuencia es necesario desgasificar la disolución, o purgarla con N_2, antes de hacer las medidas de emisión. El O_2 es un buen amortiguador porque su estado fundamental tiene dos electrones desapareados: es un estado *triplete,* que se designa como $^3O_2$. El O_2 posee un estado *singulete* de mínima energía, sin electrones desapareados. En la figura 18.13 se vio que el estado excitado de mínima energía de muchas moléculas es un triplete. Este estado excitado triplete $^3M^*$ puede ceder energía a $^3O_2$ para producir una molécula singulete en estado fundamental y una excitada $^1O_2^*$.

El estado fundamental del Ru(II) es un singulete, y el estado excitado de menor energía es un triplete. Cuando el Ru(II) absorbe luz visible, pasa al estado triplete luminiscente. El O_2 es un amortiguador de luminiscencia, posibilitando un camino no radiante por el que el triplete pasa al estado fundamental singulete.



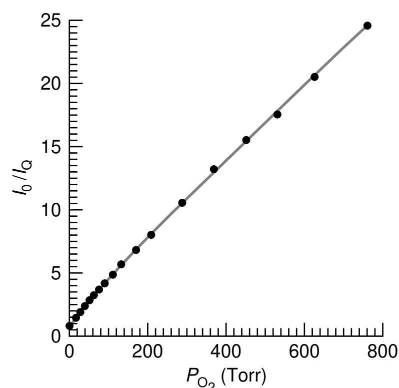
Hay dos espines electrónicos hacia arriba y dos hacia abajo, tanto en reactivos como en productos. Esta transferencia de energía, por tanto, conserva el espín total, y es más rápida que los procesos en que hay cambio de espín.

Un complejo de Ru(II) luminiscente muy utilizado es $Ru(dpp)_3^{2+} \cdot 2Cl^-$.



dpp = 4,7-difenil-1,10-fenantrolina

El complejo se disuelve en goma de silicona, que es fácilmente permeable al O_2. La figura 19.19a muestra que la luminiscencia del Ru(II) disuelto en goma disminuye en un factor de 25 cuando la concentración de O_2 aumenta de 0 a 1 atmósferas (~760 Torr). La curva no es exactamente recta, porque el complejo de Ru se encuentra en diferentes entornos, dentro de la matriz de la goma, con constantes de intensidad de absorción, emisión, desactivación y amortiguación algo diferentes en cada sitio. La figura 19.19b muestra la respuesta de un sensor luminiscente de Ru(II) al O_2 en la respiración de una persona.



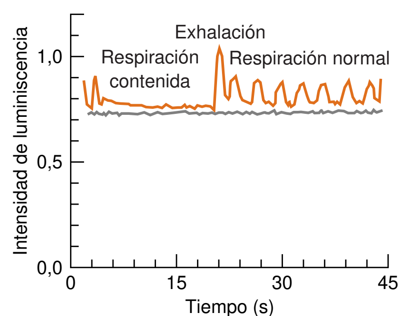


Figura 19.19 Gráfico Stern-Volmer de $(dpp)_3RuCl_2$ disuelto en una matriz de goma de silicona. *b*) Variación de la intensidad de luminiscencia del sensor de Ru(II) expuesto a la respiración de una persona. [Tomado de J. N. Demas, B. A. DeGraff y P. B. Coleman, «Oxygen Sensors Based on Luminescence Quenching», *Anal. Chem.,* **1999**, *71*, 793A.]

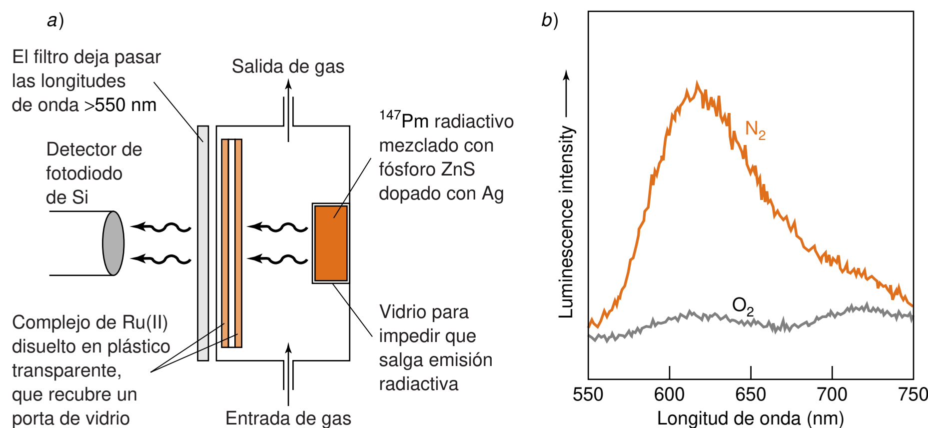


Figura 19.20 *a*) Diagrama de un sensor portátil de O_2 que utiliza Ru(II) sobre un porta de vidrio. La fuente de luz que se encuentra a la derecha contiene ^{147}Pm radiactivo, mezclado con un fósforo de sulfuro de cinc dopado con plata. El filtro de longitudes de onda largas de la izquierda impide que pase la mayor parte de la emisión procedente del fósforo de ZnS, pero deja pasar la luminiscencia, del Ru(II), de longitudes de onda más largas. *b*) Luminiscencia de Ru(II) en atmósferas de N_2 u O_2. [Tomado de H. Chuang y M. A. Arnold, «Radioluminescent Light Source for Optical Oxygen Sensors», *Anal. Chem.,* **1997**, *69*, 1899.]

En un sensor portátil de O_2 es deseable reducir al mínimo los requisitos de alimentación eléctrica. La figura 19.16 muestra una buena solución a este problema. El sensor es $(dpp)_3Ru_2$ disuelto en un plástico transparente, que recubre un porta de microscopio. Para evitar el suministro eléctrico que exigiría una lámpara, se utiliza ^{147}Pm radiactivo (con una vida media de 2,5 años). El ^{147}Pm se mezcla con fósforo sulfuro de cinc, dopado con plata, que emite luz visible cuando se irradia con las partículas β (electrones de gran energía) procedentes de la descomposición del ^{147}Pm. La lámpara de vidrio donde se alberga impide que las partículas β salgan de la lámpara. La luz de la lámpara excita al Ru(II) cuya luminiscencia depende de la presión parcial de O_2 en el gas que pasa por la cámara del sensor. Un filtro óptico, que deja pasa longitudes de onda >550 nm, impide que pase la mayor parte de la luz procedente de la lámpara, pero deja pasar casi toda la luz emitida por el Ru(II).

Términos importantes

Amortiguación (*quenching*)
Análisis por inyección en flujo
Aptámero
Gráfico de Scatchard
Inmunoensayo
Método de las variaciones continuas
Punto isosbéstico
Rendimiento cuántico

Resumen

Las aplicaciones analíticas de la espectrofotometría se basan en la proporcionalidad que existe entre absorbancia y concentración, expresada por la ley de Beer. La absorbancia de una mezcla es la suma de las absorbancias de cada uno de los componentes. Como mínimo, se debe poder hallar las concentraciones de dos especies en una mezcla escribiendo a mano dos ecuaciones simultáneas de la absorbancia a dos longitudes de onda. Este procedimiento es más preciso si los dos espectros tienen regiones donde no solapan mucho. Si se usan hojas de cálculo, se pueden usar operaciones con matrices para resolver n ecuaciones simultáneas de la ley de Beer de los n componentes de una disolución, haciendo medidas a n longitudes de onda. Se puede usar la herramienta SOLVER de Excel para descomponer un espectro en una suma de los espectros de los componentes en disolución, minimizando la función $(A_{calc} - A_m)^2$.

Se observan puntos isosbésticos (de cruce) cuando una disolución contiene proporciones variables de dos componentes con una concentración total constante. Los gráficos de Scatchard se usan para determinar constantes de equilibrio y el método de las variaciones continuas permite determinar la estequiometría de un complejo. En el análisis por inyección en flujo se inyecta la muestra dentro de una corriente de portada donde se mezcla con un reactivo que origina un producto coloreado que se hace pasar a través de un detector para flujo.

Los inmunoensayos utilizan anticuerpos para detectar el analito de interés. En un ensayo de enzima unido a un inmunosorbente, la señal se amplifica acoplando el analito a un enzima que cataliza muchos ciclos de una reacción que produce un producto coloreado o fluorescente. Las medidas de fluorescencia con resolución temporal permiten mayor sensibilidad, porque separan la fluorescencia del analito de la fluorescencia de fondo. Los aptámeros son trozos cortos de DNA o RNA, que se seleccionan para unirse intensamente a una molécula objetivo, que puede ser pequeña o grande. Una vez se identifica un aptámero para un objetivo determinado, se puede sintetizar y usar en lugar de anticuerpos en análisis químico.

La intensidad de luminiscencia es proporcional a la concentración de la especie emisora, con tal que las concentraciones sean suficientemente bajas. Podemos determinar algunos analitos, como el O_2, por su capacidad para amortiguar (debilitar) la luminiscencia de otro compuesto. En este caso, se construye una curva de calibrado que representa la intensidad de luminiscencia en función de la concentración del amortiguador. En un «faro molecular», los grupos fluorescentes y amortiguadores se insertan en una molécula de DNA o RNA. Cuando la molécula «faro» se une un DNA o RNA complementario, el grupo fluorescente se separa del amortiguador y la molécula se hace muy fluorescente.

Ejercicios

19.A. Este ejercicio se puede resolver a partir de las ecuaciones 19.6 con una calculadora o con una hoja de cálculo como la de la figura 19.5. La transferrina es la proteína que transporta el hierro en la sangre. Tiene una masa molecular de 81 000, y contiene 2 iones Fe^{3+} en su molécula. La desferrioxamina B es un agente quelante muy fuerte del hierro, que se usa para tratar enfermos que tienen una gran sobrecarga de hierro (recuadro 13.1). Tiene una masa molecular de alrededor de 650, y se puede enlazar con un ion Fe^{3+}. La desferrioxamina puede extraer hierro de muchos puntos del cuerpo, y se elimina (junto con el hierro) a través de los riñones. Las absortividades molares de estos compuestos (saturados con hierro) a dos longitudes de onda figuran en la tabla. Ambos compuestos son incoloros (no absorben en el visible) en ausencia de hierro.

	ε (M^{-1} cm^{-1})	
λ (nm)	Transferrina	Desferrioxamina
428	3 540	2 730
470	4 170	2 290

***a*)** Una disolución de transferrina presenta una absorbancia de 0,463 a 470 nm en una cubeta de 1,000 cm. Calcular la concentración de transferrina en mg/mL, y la concentración de hierro en mg/mL.
***b*)** Poco después de añadir desferrioxamina (con lo que se diluye la muestra), la absorbancia a 470 nm pasa a ser 0,424, y la absorbancia a 428 nm, 0,401. Calcular la fracción de hierro en la transferrina, y la fracción en la desferrioxamina. Recordar que la transferrina se enlaza a dos átomos de hierro, y la desferrioxamina sólo a uno.

19.B. La hoja de cálculo que sigue recoge las absortividades de tres colorantes y la absorbancia de una mezcla de colorantes a varias longitudes de onda en el visible. Usar el procedimiento de mínimos cuadrados de la figura 19.3 para hallar la concentración de cada colorante en la mezcla.

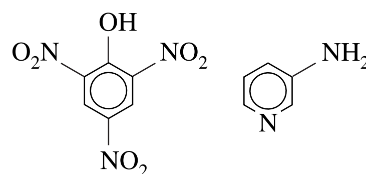
	A	B	C	D	E
1	Mezcla de colorantes				
2					Absorbancia
3	Longitud de	Absortividad molar			de la mezcla
4	onda (nm)	Tartracina	Amarillo ocaso	Ponceau 4R	Am
5	350	6,229E+03	2,019E+03	4,172E+03	0,557
6	375	1,324E+04	4,474E+03	2,313E+03	0,853
7	400	2,144E+04	7,403E+03	3,310E+03	1,332
8	425	2,514E+04	8,551E+03	4,534E+03	1,603
9	450	2,200E+04	1,275E+04	6,575E+03	1,792
10	475	1,055E+04	1,940E+04	1,229E+04	2,006
11	500	1,403E+03	1,869E+04	1,673E+04	1,821
12	525	0,000E+00	7,641E+03	1,528E+04	1,155
13	550	0,000E+00	3,959E+02	9,522E+03	0,445
14	575	0,000E+00	0,000E+00	1,814E+03	0,084

Datos tomados de J. J. B. NEVADO, J. R. FLORES y M. J. V. LLERENA, «Simultaneous Spectrophotometric Determination of Tartrazine, Sunset Yellow, and Ponceau 4R in Commercial Products», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1998**, *361*, 465.

19.C. Se valora el compuesto P, que absorbe luz a 305 nm, con X (que no absorbe luz a esa longitud de onda). El producto, PX, también absorbe a 305 nm. La absorbancia de las disoluciones se mide en una cubeta de 1,000 cm, y la concentración de X libre se determina independientemente, obteniéndose los resultados que aparecen en la tabla. Preparar un gráfico de Scatchard, y hallar la constante de equilibrio de la reacción X + P ⇌ PX.

Experimento	P_0 (M)	X_0 (M)	A	[X] (M)
0	0,010 0	0	0,213	0
1	0,010 0	0,001 00	0,303	$4,42 \times 10^{-6}$
2	0,010 0	0,002 00	0,394	$9,10 \times 10^{-6}$
3	0,010 0	0,003 00	0,484	$1,60 \times 10^{-5}$
4	0,010 0	0,004 00	0,575	$2,47 \times 10^{-5}$
5	0,010 0	0,005 00	0,663	$3,57 \times 10^{-5}$
6	0,010 0	0,006 00	0,752	$5,52 \times 10^{-5}$
7	0,010 0	0,007 00	0,840	$8,20 \times 10^{-5}$
8	0,010 0	0,008 00	0,926	$1,42 \times 10^{-4}$
9	0,010 0	0,009 00	1,006	$2,69 \times 10^{-4}$
10	0,010 0	0,010 00	1,066	$5,87 \times 10^{-4}$
11	0,010 0	0,020 00	1,117	$9,66 \times 10^{-3}$

19.D. La formación del complejo entre 3-aminopiridina y ácido pícrico en disolución clorofórmica da un producto amarillo, que tiene un máximo de absorción a 400 nm. Ninguno de los compuestos de partida absorbe significativamente a esta longitud de onda. Las disoluciones de partida de los dos reactivos, que son $1,00 \times 10^{-4}$ M, se mezclan como se indica, y se registran las absorbancias que figuran en la tabla. Preparar un gráfico de absorbancia frente a la fracción molar de 3,2-aminopiridina, y hallar la estequiometría del complejo.



Ácido pícrico (mL)	3-Aminopiridina (mL)	Absorbancia a 400 nm
2,70	0,30	0,106
2,40	0,60	0,214
2,10	0,90	0,311
1,80	1,20	0,402
1,50	1,50	0,442
1,20	1,80	0,404
0,90	2,10	0,318
0,60	2,40	0,222
0,30	2,70	0,110

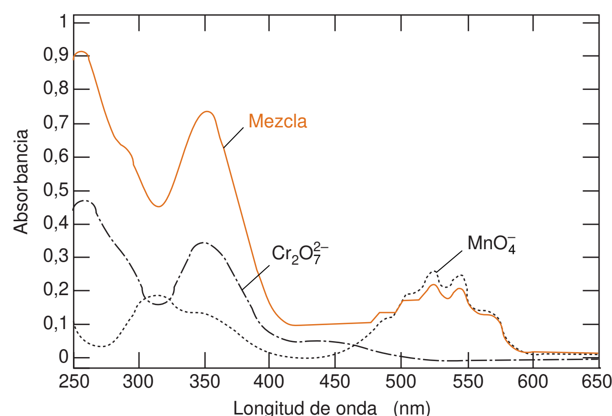
Datos tomados de E. BRUNEAU, D. LAVABRE, G. LEVY y J. C. MICHEAU, «Quantitative Analysis of Continuous-Variation Plots with a Comparison of Several Methods», *J. Chem. Ed.*, **1992**, *69*, 833.

Problemas

Análisis de una mezcla

19.1. Este problema se puede resolver con una calculadora o mediante una hoja de cálculo, semejante al de la figura 19.5. Considerar los compuestos X e Y del ejemplo titulado «Análisis de una mezcla usando las ecuaciones 19.6» del apartado 19.1. Una mezcla de X e Y presentó una absorbancia de 0,233 a 227 nm, y de 0,190 a 327 nm, usando una cubeta de 0,100 cm. Hallar las concentraciones de X e Y en la mezcla.

19.2. La figura que sigue muestra los espectros de MnO_4^- $1,00 \times 10^{-4}$ M, de $Cr_2O_7^{2-}$ $1,00 \times 10^{-4}$ M, y el de una mezcla desconocida de ambos, todas en cubetas de 1,000 cm de camino óptico.



Espectro visible de MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, y una mezcla problema que contiene ambos iones. [Tomado de M. Blanco, H. Iturriaga, S. Maspoch y P. Tarín, «A Simple Method for Spectrophotometric Determination of Two-Components with Overlapped Spectra», *J. Chem. Ed.,* **1989**, *66*, 178.]

En la tabla constan las absorbancias a varias longitudes de onda. Usando la ecuación 19.5, hallar la concentración de cada especie en la mezcla.

Longitud de onda (nm)	Patrón de MnO_4^-	Patrón de $Cr_2O_7^{2-}$	Mezcla
266	0,042	0,410	0,766
288	0,082	0,283	0,571
320	0,168	0,158	0,422
350	0,125	0,318	0,672
360	0,056	0,181	0,366

19.3. ¿Cuándo se observan puntos isosbésticos, y por qué?

19.4. El indicador de iones metálicos naranja de xilenol (tabla 13.3) es amarillo a pH 6 (λ_{max} = 439 nm). Los cambios espectrales, que tienen lugar cuando se añade VO^{2+} al indicador a pH 6, aparecen en la figura adjunta. La relación molar vanadilo/naranja de xilenol en cada punto es

Traza	Relación molar	Traza	Relación molar
0	0	9	0,90
1	0,10	10	1,0
2	0,20	11	1,1
3	0,30	12	1,3
4	0,40	13	1,5
5	0,50	14	2,0
6	0,60	15	3,1
7	0,70	16	4,1
8	0,80		

Sugerir una secuencia de reacciones químicas que expliquen los cambios espectrales, especialmente los puntos isosbésticos a 457 y 528 nm.

19.5. Los espectros de IR se suelen registrar en escala de transmitancia, para que se puedan observar en la misma escala las bandas débiles y las fuertes. En la figura de la página 454 se muestran los espectros IR de los compuestos A y B en la región en torno a 2000 cm^{-1}. Hay que advertir que las absorciones corresponden a picos hacia abajo en esta escala. Se registraron los espectros de disoluciones 0,010 0 M de cada uno de dichos compuestos, en cubetas de camino óptico de 0,005 00 cm. Una mezcla de A y B en una cubeta de

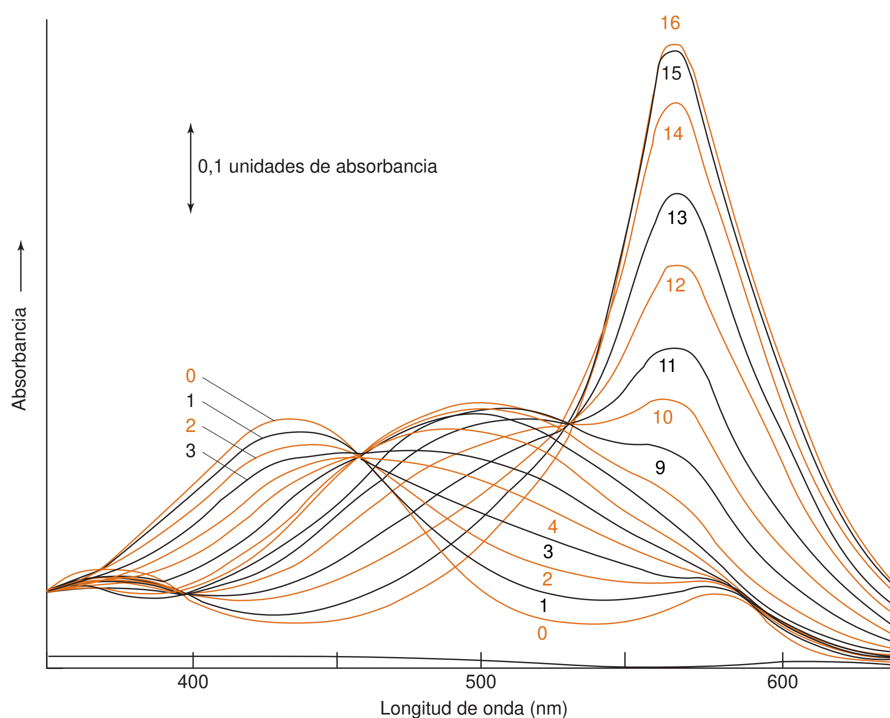
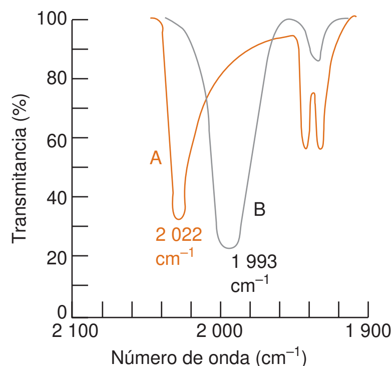


Figura para el problema 19.4: Espectros de absorción de la reacción del naranja de xilenol con VO^{2+} a pH 6,0. [Tomado de D. C. Harris y M. H. Gelb, «Binding of Xylenol Orange to Transferrin: Demonstration of Metal-Anion Linkage», *Biochim. Biophys. Acta,* **1980**, *623*, 1.]

0,005 00 cm presentó una transmitancia de 34,0% a 2 022 cm^{-1}, y de 38,3% a 1 993 cm^{-1}. Hallar las concentraciones de A y de B.



Número de onda	A puro	B puro
2 022 cm^{-1}	31,0% *T*	97,4% *T*
1 993 cm^{-1}	79,7% *T*	20,0% *T*

19.6. En la tabla de abajo figuran los datos espectroscópicos de los indicadores azul de timol (TB), azul de semitimol (STB) y azul de metiltimol (MTB). Una disolución que contiene TB, STB y MTB en una cubeta de 1,000 cm presentó una absorbancia de 0,806 a 455 nm, de 0,395 a 485 nm, y de 0,234 a 545 nm. Modificar la hoja de cálculo de la figura 19.5 para tratar las correspondientes ecuaciones simultáneas, y hallar las concentraciones de TB, STB y MTB en la mezcla.

λ (nm)	$\varepsilon(M^{-1}\ cm^{-1})$ TB	STB	MTB
455	4 800	11 100	18 900
485	7 350	11 200	11 800
545	36 400	13 900	4 450

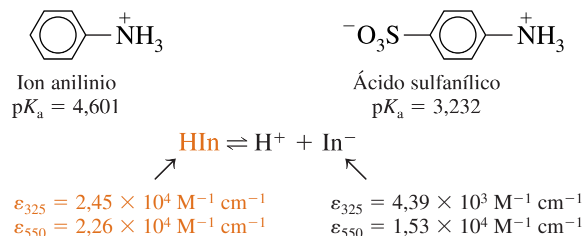
Datos tomados de S. Kiciak, H. Gontarz y E. Krzyżanowska, «Monitoring the Synthesis of Semimethylthymol Blue and Methylthymol Blue», *Talanta*, **1995**, *42*, 1245.

19.7. La hoja de cálculo que sigue da el producto εb de cuatro compuestos puros y de una mezcla a varias longitudes de onda de IR. Ampliar la rutina de resolución de ecuaciones simultáneas de la figura 19.5 para resolver el sistema de cuatro ecuaciones, y hallar la concentración de cada compuesto en la mezcla. Se puede tratar la matriz de coeficientes como si fuera la absortividad molar, porque el camino óptico era constante (aunque desconocido) en todas las medidas.

Longitud de onda (μm)	Matriz de coeficientes (εb) p-xileno	m-xileno	o-xileno	Etilbenceno	Absorbancia de la muestra
12,5	1,5020	0,0514	0	0,0408	0,1013
13,0	0,0261	1,1516	0	0,0820	0,09943
13,4	0,0342	0,0355	2,532	0,2933	0,2194
14,3	0,0340	0,0684	0	0,3470	0,03396

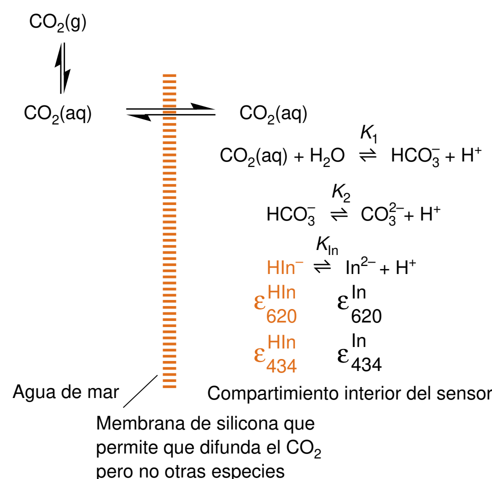
Datos tomados de Z. Zdravkovski, «Mathcad in Chemistry Calculations. II. Arrays», *J. Chem. Ed.*, **1992**, *69*, 242A.

19.8. Se preparó una disolución mezclando 25,00 mL de anilina 0,080 0 M, 25,00 mL de ácido sulfanílico 0,060 0 M y 1 mL de HIn $1,23 \times 10^{-4}$ M, y a continuación se diluyó la mezcla a 100,0 mL. (HIn es la forma protonada del indicador)



La absorbancia medida a 550 nm en una cubeta de *5,00 cm* fue 0,110. Hallar las concentraciones de HIn e In^- y el pK_a del indicador (HIn).

19.9. *Equilibrio químico y análisis de una mezcla*. Se diseñó un sensor óptico remoto de contenido de CO_2 en el océano, para trabajar sin la necesidad de calibrado.[24] El compartimiento del sensor está separado del agua de mar por una membrana de silicona a través de la cual puede difundir el CO_2, pero no los iones que hay disueltos. Dentro del sensor, el CO_2 se equilibra con HCO_3^- y CO_3^{2-}. En cada medida, el sensor se llena con una solución nueva que contiene indicador azul de bromotimol 50,0 μM (NaHIn) y NaOH 42,0 μM. En las proximidades de pH neutro todo el indicador se encuentra en las formas HIn^- o In^{2-}, de modo que podemos escribir dos balances de masa: (1) $[Hin^-] + [In^{2-}] = F_{In} = 50$ mM y (2) $[Na^+] = F_{Na} = 50\ \mu M + 42{,}0\ \mu M = 92{,}0\ \mu M$. El HIn^- tiene un máximo de absorbancia a 434 nm, y el In^{2-} tiene un máximo a 620 nm. El sensor mide el *cociente* de absorbancias $R_A = A_{620}/A_{434}$, de forma reproducible y sin que haga falta un calibrado. A partir de este cociente se puede hallar $[CO_2(aq)]$ en el agua del mar como se indica a continuación.



a) A partir de la ley de Beer para la mezcla, escribir ecuaciones de $[HIn^-]$ y $[In^{2-}]$ en términos de absorbancias a 620 y 434 nm (A_{620} y A_{434}). Luego, demostrar que:

$$\frac{[In^{2-}]}{[HIn^-]} = \frac{R_A\varepsilon_{434}^{HIn^-} - \varepsilon_{620}^{HIn^-}}{\varepsilon_{620}^{In^{2-}} - R_A\varepsilon_{434}^{In^{2-}}} \equiv R_{In} \qquad \textbf{(A)}$$

b) A partir del balance de masas (1) y de la constante de disociación ácida K_{In}, demostrar que

$$[HIn^-] = \frac{F_{In}}{R_{In} + 1} \qquad \textbf{(B)}$$

$$[In^{2-}] = \frac{K_{In}F_{In}}{[H^+](R_{In} + 1)} \qquad \textbf{(C)}$$

c) Demostrar que $[H^+] = K_{In}/R_{In}$. **(D)**

d) A partir de los equilibrios de disociación del ácido carbónico demostrar que

$$[HCO_3^-] = \frac{K_1[CO_2(aq)]}{[H^+]} \qquad \textbf{(E)}$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_1K_2[CO_2(aq)]}{[H^+]^2} \qquad \textbf{(F)}$$

e) Escribir el balance de cargas de la disolución que hay en el compartimiento del sensor. Sustituir en las expresiones B, C, E y F en lugar de $[HIn^-]$, $[In^{2-}]$, $[HCO_3^-]$ y $[CO_3^{2-}]$.

f) Suponer que las distintas constantes tienen los siguientes valores a la temperatura del compartimiento del sensor:

$\varepsilon_{434}^{HIn^-} = 8{,}00 \times 10^3\ M^{-1}\ cm^{-1}$ $\qquad K_1 = 3{,}0 \times 10^{-7}$

$\varepsilon_{620}^{HIn^-} = 0$ $\qquad K_2 = 3{,}3 \times 10^{-11}$

$\varepsilon_{434}^{In^{2-}} = 1{,}90 \times 10^3\ M^{-1}\ cm^{-1}$ $\qquad K_{In} = 2{,}0 \times 10^{-7}$

$\varepsilon_{620}^{In^{2-}} = 1{,}70 \times 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1}$ $\qquad K_w = 6{,}7 \times 10^{-15}$

Si el cociente de absorbancias medido $R_A = A_{620}/A_{434}$ es 2,84, hallar $[CO_2(aq)]$ en el agua de mar.

g) ¿Cuál es aproximadamente la fuerza iónica en el interior del compartimiento del sensor? ¿Está justificado despreciar los coeficientes de actividad en este problema?

Determinación de constantes de equilibrio

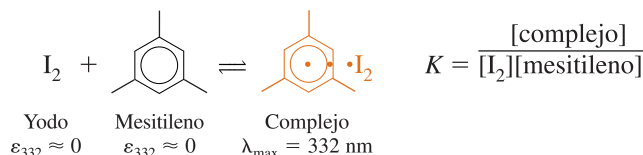
19.10. Se valora con X el compuesto P, basándose en la formación del complejo PX. Para ello se prepara una serie de disoluciones con una concentración total de P constante de $1{,}00 \times 10^{-5}$ M. Ni P ni X absorben en el visible, pero PX tiene un máximo de absorción a 437 nm. La tabla siguiente muestra la variación de la absorbancia a 437 nm, en una cubeta de 5,00 cm, al variar la concentración total de X añadido ($X_T = [X] + [PX]$).

X_T (M)	A	X_T (M)	A
0	0,000	0,020 0	0,535
0,002 00	0,125	0,040 0	0,631
0,004 00	0,213	0,060 0	0,700
0,006 00	0,286	0,080 0	0,708
0,008 00	0,342	0,100	0,765
0,010 00	0,406		

a) Trazar un gráfico de Scatchard de $\Delta A/[X]$ frente a ΔA. En este gráfico, [X] se refiere a la especie X, no a X_T. Sin embargo, como X_T es mucho mayor que [P], se puede decir con seguridad que $[X] \approx X_T$ en esta experiencia.

b) A partir de la pendiente del gráfico, hallar la constante de equilibrio, *K*.

19.11. El yodo reacciona con el mesitileno y forma un complejo que tiene un máximo de absorción a 532 nm en disolución de CCl_4:



$$K = \frac{[complejo]}{[I_2][mesitileno]}$$

a) Dado que el producto absorbe a 332 nm, pero ninguno de los reactivos presenta una absorbancia significativa a esta longitud de onda, usar la constante de equilibrio, *K*, y la ley de Beer para demostrar que

$$\frac{A}{[mesitileno][I_2]_{tot}} = K\varepsilon - \frac{KA}{[I_2]_{tot}}$$

donde *A* es la absorbancia a 332 nm, ε es la absortividad molar del complejo a 332 nm, [mesitileno] es la concentración del mesitileno libre, y $[I_2]_{tot}$ es la concentración total del I_2 en la disolución ($= [I_2] + [complejo]$). Suponer que el camino óptico de la cubeta es 1,000 cm.

b) Los datos espectrofotométricos de esta reacción se muestran en la tabla. Como la $[mesitileno]_{tot} >> [I_2]$, se puede decir que $[mesitileno] \approx [mesitileno]_{tot}$. Preparar un gráfico de $A/([mesitileno][I_2]_{tot})$ frente a $A/[I_2]_{tot}$, y hallar la constante de equilibrio y la absortividad molar del complejo.

$[Mesitileno]_{tot}$ (M)	$[I_2]_{tot}$ (M)	Absorbancia a 332 nm
1,690	$7{,}817 \times 10^{-5}$	0,369
0,921 8	$2{,}558 \times 10^{-4}$	0,822
0,633 8	$3{,}224 \times 10^{-4}$	0,787
0,482 9	$3{,}573 \times 10^{-4}$	0,703
0,390 0	$3{,}788 \times 10^{-4}$	0,624
0,327 1	$3{,}934 \times 10^{-4}$	0,556

Datos tomados de P. J. Ogren y J. R. Norton, «Applying a Simple Linear Least-Squares Algorithm to Data with Uncertainties in Both Variables», *J. Chem. Ed.*, **1992**, *69*, A130.

19.12. Este problema utiliza la herramienta SOLVER para hallar *K* del problema anterior. La única especie absorbente 332 nm es el complejo, y, de la ley de Beer, $[complejo] = A/\varepsilon$, porque el camino óptico es igual 1,000 cm. El I_2 se encuentra libre o unido formando el complejo, de modo que $[I_2] = [I_2]_{tot} - [complejo]$. Hay un gran exceso de mesitileno, por tanto $[mesitileno] \approx [mesitileno]_{tot}$.

$$K = \frac{[complejo]}{[I_2][mesitileno]} = \frac{A/\varepsilon}{([I_2]_{tot} - A/\varepsilon)[mesitileno]_{tot}}$$

La hoja de cálculo muestra algunos de los datos. Será preciso usar todos los datos. La columna A contiene [mesitileno] y la columna B contiene $[I_2]_{tot}$. La columna C tabula las absorbancias medidas. *Suponer* un valor de la absortividad molar del complejo, ε, en la

celda A7. A continuación calcular la concentración del complejo (= A/ε) en la columna D. La constante de equilibrio viene dada en la columna E por E2 = [complejo]/([I_2][mesitileno]) = (D2)/(B2-D2)*A2).

	A	B	C	D	E
1	[Mesitileno]	[I2]tot	A	[Complejo] = A/ε	Keq
2	1,6900	7,82E-05	0,369	7,380E-05	9,99282
3	0,9218	2,56E-04	0,822	1,644E-04	1,95128
4	0,6338	3,22E-04	0,787	1,574E-04	1,50511
5				Media =	3,54144
6	Estimación de ε:			Desv.Est. =	3,32038
7	5,000E+03			Desv.Est./Media =	0,93758

¿Qué se debería minimizar con SOLVER? Se desea variar ε en la celda A7, hasta que los valores de K en la columna E sean los más constante posibles. Convendría minimizar una función como $\Sigma(K_i - K_{media})^2$, donde K_i es el valor de cada línea de la tabla, y K_{media} es la media de todos los valores calculados. El problema con el $\Sigma(K_i - K_{media})^2$ es que se puede minimizar esta función simplemente haciendo K_i muy pequeño, pero no necesariamente constante. Lo que realmente se desea es que todos los valores de K_i se aproximen en torno al valor medio. Un buen modo de hacerlo es minimizando la *desviación estándar relativa* de K_i, que es igual a (desviación estándar) / media. En la celda E5 se calcula el valor medio de K, y en la celda E6 la desviación estándar. La celda E7 contiene la desviación estándar relativa. Usar SOLVER para minimizar la celda E7 variando la celda A7. Comparar la respuesta con la dada en el problema anterior mediante el gráfico de Scatchard.

Método de las variaciones continuas

19.13. *Método de las variaciones continuas.* Construir un gráfico que represente absorbancias frente a fracción molar de tiocianato a partir de los datos de la tabla siguiente:

Disolución Fe^{3+} mL	Disolución SCN^- mL	Absorbancia a 455 nm
30,00	0	0,001
27,00	3,00	0,122
24,00	6,00	0,226
21,00	9,00	0,293
18,00	12,00	0,331
15,00	15,00	0,346
12,00	18,00	0,327
9,00	21,00	0,286
6,00	24,00	0,214
3,00	27,00	0,109
0	30,00	0,002

Nota: Disolución Fe^{3+}: 1,00 mM $Fe(NO_3)_3$ + 10,0 mM HNO_3; Disolución SCN^-: 1,00 mM KSCN + 15,0 mM HCl.

Datos tomados de Z. D. HILL y P. MACCARTHY, «Novel Approach to Job's Method», *J. Chem. Ed.* **1986**, *63*, 162.

a) ¿Cuál es la estequiometría de la especie $Fe(SCN)_n^{3-n}$ predominante?

b) ¿Por qué el pico no es tan agudo como los de la figura 19.7?

c) ¿Por qué una disolución contiene ácido 10,0 mM, y la otra 15,0 mM?

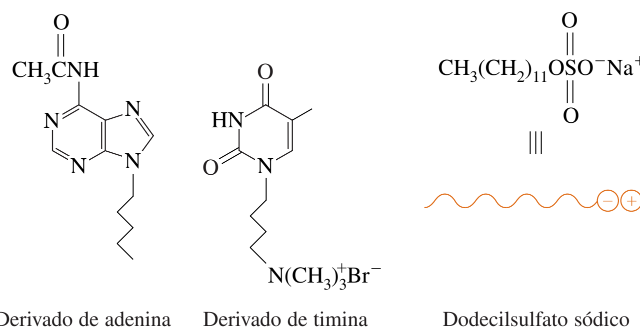
19.14. *Simulación de un gráfico de Job.* (Este problema se resuelve mejor utilizando la herramienta BUSCAR OBJETIVO descrita en el capítulo 10, página 198.) Considerar la reacción A + 2B ⇌ AB_2, a la que corresponde la constante $K = [AB_2]/[A][B]^2$. Supongamos que se preparan las siguientes mezclas de A y B, con una concentración total constante 10^{-4} M

$[A]_{total}$ (M)	$[B]_{total}$ (M)	$[A]_{total}$ (M)	$[B]_{total}$ (M)
$1,00 \times 10^{-5}$	$9,00 \times 10^{-5}$	$5,00 \times 10^{-5}$	$5,00 \times 10^{-5}$
$2,00 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^{-5}$	$6,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$
$2,50 \times 10^{-5}$	$7,50 \times 10^{-5}$	$7,00 \times 10^{-5}$	$3,00 \times 10^{-5}$
$3,00 \times 10^{-5}$	$7,00 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^{-5}$	$2,00 \times 10^{-5}$
$3,33 \times 10^{-5}$	$6,67 \times 10^{-5}$	$9,00 \times 10^{-5}$	$1,00 \times 10^{-5}$
$4,00 \times 10^{-5}$	$6,00 \times 10^{-5}$		

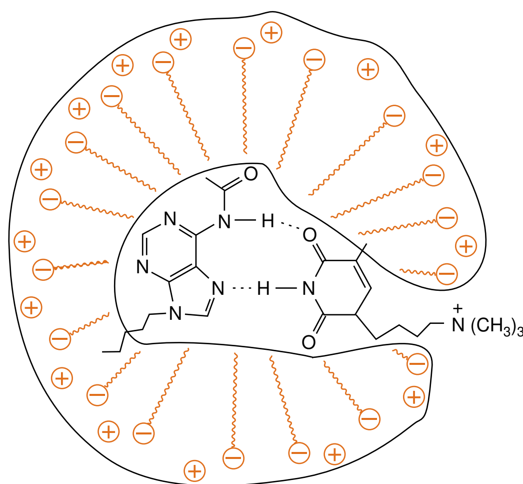
a) Preparar una hoja de cálculo para hallar la concentración de AB_2 en cada mezcla, suponiendo constantes de equilibrio $K = 10^6, 10^7$ y 10^8. Un modo de hacerlo es introduciendo los valores de $[A]_{total}$ y $[B]_{total}$ en las columnas A y B, respectivamente. Después ensayar un valor aproximado de $[AB_2]$ en la columna C. A partir de los balances de masas $[A]_{total} = [A] + [AB_2]$ y $[B]_{total} = [B] + 2[AB_2]$ podemos escribir $K = [AB_2]/[A]\,[B]^2 = [AB_2]/\{([A]_{total} - [AB_2])\,([B]_{total} - 2[AB_2])\}$. En la columna D, se introduce el cociente de la reacción $[AB_2]$ / $[A][B]^2$. Por ejemplo, la celda D2 tiene la fórmula «=C2/(A2-C2)(B2-2*C2)^2». A continuación, se varía el valor de $[AB_2]$ en la celda C2 de forma sistemática, por tanteo, hasta que el cociente de reacción en la celda D2 es igual a la constante de equilibrio deseada (por ejemplo, 10^8).

b) Preparar un gráfico según el método de las variaciones continuas en el que se represente $[AB_2]$ frente a la fracción molar de A para cada constante de equilibrio. Explicar la forma de las curvas.

19.15. Se llevó a cabo un estudio con derivados de las bases adenina y timina del ácido desoxirribonucleico (DNA), unidas en el interior de micelas en disolución acuosa (recuadro 26.1).



El dodecilsulfato sódico es un tensioactivo, que forma micelas con largas colas de hidrocarburos orientadas hacia el interior de las micelas, y con grupos de cabeza iónicos encarados al agua. Se ha propuesto la hipótesis de que las bases formarían complejos 1:1 con enlaces de puentes de H en el interior de la micela, como lo hacen en el DNA.



Par de bases, unidas por enlaces de puentes de H en el interior de la micela, cuyas colas de hidrocarburo fijan las bases a la micela.

Para probar la hipótesis, se mezclaron derivados de adenina 5,0 mM con alícuotas de derivados de timina 5,0 mM, en las proporciones que se indican en la tabla. Todas las disoluciones contenían también dodecilsulfato sódico 20 mM para formar micelas. La concentración del producto medido por RMN figura también en la tabla. ¿Son coherentes los resultados con la formación de un complejo 1:1? Justificar la respuesta.

Derivado de adenina (mL)	Derivado de timina (mL)	Dodecilsulfato sódico (mM)
0,450	0,050	0,118 ± 0,009
0,400	0,100	0,202 ± 0,038
0,350	0,150	0,265 ± 0,021
0,300	0,200	0,307 ± 0,032
0,250	0,250	0,312 ± 0,060
0,200	0,300	0,296 ± 0,073
0,150	0,350	0,260 ± 0,122
0,100	0,400	0,187 ± 0,110
0,050	0,450	0,103 ± 0,104

Luminiscencia e inmunoensayos

19.16. La figura 19.19 no dice cuándo se aplica el sensor de respiración. ¿La concentración de O_2 en el sensor es mayor cuando la persona expira o cuando inspira? Justificar la respuesta.

19.17. Explicar cómo se amplifica la señal en los ensayos de enzima unido a un inmunosorbente.

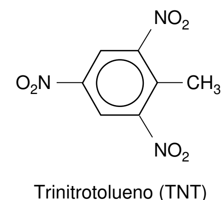
19.18. ¿Cuál es la ventaja de las medidas de emisión de Eu^{3+} con resolución temporal, en comparación con las medidas de fluorescencia con cromóforos orgánicos?

19.19. Este problema explica un inmunoensayo de explosivos, como el trinitrotolueno (TNT).[25]

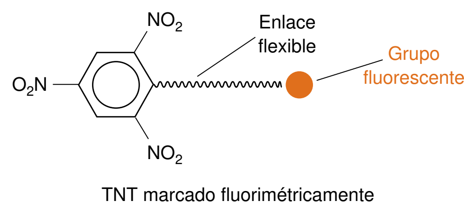
1. Se prepara una columna que contiene anticuerpos unidos covalentemente a TNT. Se hace pasar TNT marcado fluorimétricamente a través de esta columna para saturar todos los anticuerpos con TNT marcado. La columna se lava con exceso de disolvente, hasta que no se detecta fluorescencia en el líquido de salida.

2. Se aspira aire, que contiene vapores de TNT, a través de un sistema de muestreo, que concentra las trazas de vapores gaseosos en agua destilada.

3. Se inyectan alícuotas del agua contenida en el muestreador en la columna de anticuerpos. La intensidad de fluorescencia del líquido que emerge de la columna es proporcional al TNT del agua del muestreador en el intervalo de 20 a 1200 ng/mL.



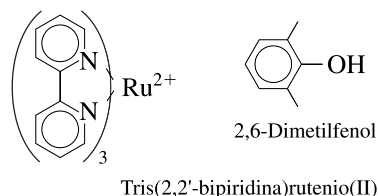
Trinitrotolueno (TNT)

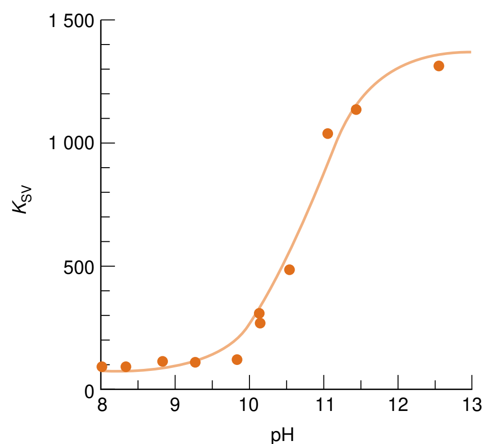


TNT marcado fluorimétricamente

Trazar esquemas que muestren el estado de la columna en los pasos 1 y 3, y explicar cómo funciona el detector.

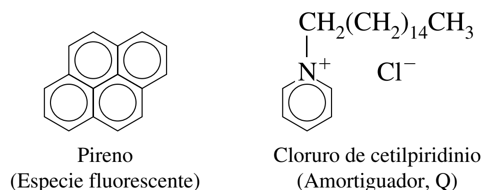
19.20. El gráfico muestra el efecto del pH en la amortiguación de la luminiscencia del complejo tris(2,2′-bipiridina)Ru(II) por 2,6-dimetilfenol en función del pH. Las ordenadas, K_{sv}, es el conjunto de constantes, $k_q/(k_e + k_d)$, que aparecen en la ecuación de Stern-Volmer 19.25. Cuanto mayor es la constante K_{sv} mayor es la amortiguación. Sugerir una explicación de la forma del gráfico y estimar pK_a del 2,6-dimetilfenol.





Amortiguación Stern-Volmer del complejo tris(2,2′-bipiridina)Ru(II) por 2,6-dimetilfenol en función del pH. Se suaviza la curva para verla mejor. [Datos tomados de H. Gsponer, G. A. Argüello y G. A. Argüello, «Determinations of pK_a from Luminescence Quenching Data», *J. Chem. Ed.*, **1997**, *74*, 968.]

19.21. *Amortiguación de fluorescencia en micelas*. Considerar una disolución acuosa con una gran concentración de micelas (recuadro 26.1) y concentraciones relativamente bajas de la molécula fluorescente pireno y de un amortiguador (cloruro de cetilpiridinio), designado por Q. Ambos reactivos son solubles en las micelas



Pireno (Especie fluorescente) — Cloruro de cetilpiridinio (Amortiguador, Q)

La amortiguación tiene lugar si el pireno y Q se encuentran en la misma micela. Sea [Q] la concentración total del amortiguador, y [M] la concentración de micelas. El número medio de amortiguadores por micela es $\overline{Q} = [Q]/[M]$. Suponiendo que Q se distribuye aleatoriamente entre las micelas, la probabilidad de que una micela particular tenga n moléculas de Q viene dada por la *distribución de Poisson:*[26]

$$\text{Probabilidad de } n \text{ moléculas de Q en la micela} \equiv P_n = \frac{\overline{Q}^n}{n!}e^{-\overline{Q}} \quad (1)$$

donde $n!$ es el factorial de n $(= n[n-1][n-2]\ldots[1])$. La probabilidad de que no haya moléculas de Q en una micela es

$$\text{Probabilidad de 0 moléculas de Q en la micela} = \frac{\overline{Q}^0}{0!}e^{-\overline{Q}} = e^{-\overline{Q}} \quad (2)$$

porque $0! \equiv 1$.

Sea I_0 la intensidad de fluorescencia del pireno en ausencia de Q, y sea I_Q la intensidad en presencia de Q (ambas medidas a la misma concentración de micelas). El cociente I_Q/I_0 debe ser igual a $e^{-\overline{Q}}$, que es la probabilidad de que una micela no contenga moléculas de amortiguador. Sustituyendo $\overline{Q}$ por [Q]/[M], resulta

$$I_Q/I_0 = e^{-\overline{Q}} = e^{-[Q]/[M]} \quad (3)$$

Las micelas están formadas por moléculas del tensioactivo dodecilsulfato sódico (que aparece en el problema 19.15). Cuando se añade tensioactivo a una disolución no se forman micelas hasta que no se alcanza una concentración mínima, llamada la *concentración micelar crítica* (CMC). Cuando la concentración total del tensioactivo, [S], supera la concentración crítica, el tensioactivo que forma micelas es [S] − [CMC]. La concentración molar de micelas es

$$[M] = \frac{[S] - [CMC]}{N_{av}} \quad (4)$$

donde N_{av} es el número medio de moléculas de tensioactivo en cada micela.

Combinando las ecuaciones 3 y 4, se obtiene una expresión de la fluorescencia en función de la concentración total del amortiguador, [Q]:

$$\ln\frac{I_0}{I_Q} = \frac{[Q]N_{av}}{[S] - [CMC]} \quad (5)$$

Midiendo la intensidad de fluorescencia en función de [Q] a una [S] fija, se puede hallar el número medio de moléculas de S por micela, si se conoce la concentración micelar crítica (que se puede medir con facilidad independientemente en disoluciones de S). La tabla recoge datos de pireno 3,8 mM en una disolución micelar con una concentración total de dodecilsulfato sódico [S] = 19,8 mM.

Q (μM)	I_0/I_Q	Q (μM)	I_0/I_Q	Q (μM)	I_0/I_Q
0	1	158	2,03	316	4,04
53	1,28	210	2,60	366	5,02
105	1,61	262	3,30	418	6,32

Datos tomados de M. F. R. Prieto, M. C. R. Rodríguez, M. M. González, A. M. R. Rodríguez y J. C. M. Fernández, «Fluorescene Quenching in Microheterogeneous Media», *J. Chem. Ed.* **1995**, *72*, 662.

a) Si las micelas no estuvieran presentes, es de esperar que la amortiguación siguiese la ecuación 19.25 de Stern-Volmer. Mostrar que la representación de I_0/I_Q frente a [Q] no es una relación lineal.

b) La concentración micelar crítica es 8,1 mM. Preparar un gráfico de ln (I_0/I_Q) frente a [Q]. Usar la ecuación 5 para hallar N_{av}, el número medio de moléculas de dodecilsulfato sódico por micela.

c) Hallar la concentración de las micelas, [M], y el número medio de moléculas de Q por micela, $\overline{Q}$, cuando [Q] = 0,200 mM

d) Calcular las fracciones de micelas que contienen 0, 1, y 2 moléculas de Q cuando [Q] = 0,200 mM.

Prácticas de laboratorio

Espectrofotometría

K. R. Williams, B. Adhyaru, R. Pierce y S. G. Shulman, «Binding Constants for Complexation of Bilirubin to Bovine Serum Albumin», *J. Chem. Ed.*, **2002**, *79*, 115.

K. R. Williams y L. H. Tennant, «Micelles in the Physical/Analytical Chemistry Laboratory: Acid Dissociation of Neutral Red Indicator», *J. Chem. Ed.*, **2001**, *78*, 349.

A.-M. G. Vasilarou y C. A. Georgiou, «Enzymatic Spectrophotometric Reaction Rate Determination of Glucose in Fruit Drinks and Carbonated Beverages», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 1327.

J. Hernández-Benito, S. González-Mancebo, E. Calle, M. P. García-Santos y J. Casado, «A Practical Integrated Approach to Supramolecular Chemistry. I. Equilibria in Inclusion Phenomena», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 419.

J. Hernández-Benito, S. González-Mancebo, E. Calle, M. P. García-Santos y J. Casado, «A Practical Integrated Approach to Supramolecular Chemistry. II. Kinetics of Inclusion Phenomena», *J. Chem. Ed*., **1999**, *76*, 422.

G. S. Patterson, «A Simplified Method for Finding the pK_a of an Acid-Base Indicator by Spectrophotometry», *J. Chem. Ed*., **1999**, *76*, 395.

X. Huang, J. Yang, W. Zhang, Z. Zhang y Z. An, «Determination of the Critical Micelle Concentration of Cationic Surfactants», *J. Chem. Ed*., **1999**, *76*, 93.

G. A. Ibañez, A. C. Olivieri y G. M. Escandar, «Determination of Equilibrium Constants of Metal Complexes from Spectrophotometric Measurements», *J. Chem. Ed*., **1999**, *76*, 1277.

V. L. McDevitt, A. Rodríguez y K. R. Williams, «Analysis of Soft Drinks: UV Spectrophotometry, Liquid Chromatography, and Capillary Electrophoresis», *J. Chem. Ed*., **1998**, *75*, 625.

S. Pandey, M. E. R. McHale, A.-S. M. Horton, S. A. Padilla, A. L. Trufant, N. U. De La Sancha, E. Vela y W. E. Acree, Jr., «Kinetics-Based Indirect Spectrophotometric Method for Simultaneous Determination of MnO_4^- and $Cr_2O_7^{2-}$», *J. Chem. Ed*., **1998**, *75*, 450.

G. P. Smestad y M. Grätzel, «Demonstration Electron Transfer and Nanotechnology: A Natural Dye-Sensitized Energy Converter», *J. Chem. Ed*., **1998**, *75*, 752.

M. J. Charles, N. W. Martin y H. Z. Msimanga, «Simultaneous Determination of Aspirin, Salicylamide, and Caffeine in Pain Relievers by Target Factor Analysis», *J. Chem. Ed.* **1997**, *74*, 1114.

S. Pandey, J. R. Powell, M. E. R. McHale y W. E. Acree, Jr., «Quantitative Determination of Cr(III) and Co(II) Using a Spectroscopic H-Point Standard Addition Method», *J. Chem. Ed*., **1997**, *74*, 848.

H. N. Po y K. S.-C. Huang, «An Inorganic Spectrophotometry Experiment for General Chemistry», *J. Chem. Ed*., **1995**, *72*, 62. (Método de las variaciones continuas)

G. Dado y J. Rosenthal, «Simultaneous Determination of Cobalt, Copper, and Nickel by Multivariate Linear Regression», *J. Chem. Ed*., **1990**, *67*, 797.

J. L. Sohl y A. G. Splittgerber, «The Binding of Coomassie Brilliant Blue to Bovine Serum Albumin», *J. Chem. Ed*., **1991**, *68*, 262.

C. Cappas, N. Hoffman, J. Jones y S. Young, «Determination of Concentrations of Species Whose Absorption Bands Overlap Extensively», *J. Chem. Ed*., **1991**, *68*, 300.

J. J. Cruywagen y J. B. B. Heyns, «Spectrophotometric Determination of the Thermodynamic Parameters for the First Two Protonation Reactions of Molybdate», *J. Chem. Ed*., **1989**, *66*, 861.

H. A. Rowe y M. Brown, «Practical Enzyme Kinetics», *J. Chem. Ed*., **1988**, *65*, 548.

R. W. Ramette, «Formation of Monothiocyanatoiron(III): A Photometric Equilibrium Study», *J. Chem. Ed*., **1963**, *40*, 71.

Luminiscencia

G. A. Baker, T. A. Betts y S. Pandey, «Fluorescence Polarization as a Tool to Pinpoint Vesicle Thermal Phase Transitions», *J. Chem. Ed*., **2001**, *78*, 1100.

A. M. Hundzinski y B. D. Anderson, «Resonance Energy Transfer in Peptides», *J. Chem. Ed*., **1999**, *76*, 416.

S. Pandey, T. L. Borders, C. E. Hernández, L. E. Roy, G. D. Reddy, G. L. Martinez, A. Jackson, G. Brown y W. E. Acree, Jr., «Comparison of Analytical Methods: Direct Emission versus First-Derivative Fluorometric Methods for Quinine Determination in Tonic Waters», *J. Chem. Ed*., **1999**, *76*, 85.

J. van Stam, S. Depaemelaere y F. C. De Schryver, «Micellar Aggregation Numbers—A Fluorescence Study», *J. Chem. Ed*., **1998**, *75*, 93.

K. G. Strothkamp y R. E. Strothkamp, «Fluorescence Measurements of Ethidium Binding to DNA», *J. Chem. Ed*., **1997**, *71*, 77.

J. Peterson, «Fluorometric Determination of Aluminum», *J. Chem. Ed*., **1996**, *73*, 262.

H. E. Gsponer, G. A. Argüello y G. A. Argüello, «Determination of pK_a from Luminescence Quenching Data», *J. Chem. Ed*., **1996**, *73*, 968.

J. Weinstein-Lloyd y J. H. Lee, «Environmental Laboratory Exercise: Analysis of Hydrogen Peroxide by Fluorescence Spectroscopy», *J. Chem. Ed*., **1995**, *72*, 1053. (Inyección en flujo)

M. F. R. Prieto, M. C. R. Rodríguez, M. M. González, A. M. R. Rodríguez y J. C. M. Fernández, «Fluorescence Quenching in Microheterogeneous Media: A Laboratory Experiment Determining Micelle Aggregation Number», *J. Chem. Ed*., **1995**, *72*, 662.

J. J. Inestal, F. González-Velasco y A. Ceballos, «Determination of Ligand-Macromolecule Binding Constants by a Competitive Spectrofluorometric Technique», *J. Chem. Ed*., **1994**, *71*, A297.

B. Marciniak, H. Kozubek y S. Paszyc, «Estimation of pK_a* in the First Excited Singlet State», *J. Chem. Ed*., **1992**, *69*, 247.

S. A. Tucker, V. L. Amszi y W. E. Acree, Jr., «Primary and Secondary Inner Filtering: Effect of $K_2Cr_2O_7$ on Fluorescence Emission Intensities of Quinine Sulfate», *J. Chem. Ed*., **1992**, *69*, A8.

Análisis por inyección en flujo

S. M. Drew, «Integration of National Instruments' LabVIEW Software in the Chemistry Curriculum», *J. Chem. Ed*., **1996**, *73*, 1107.

M. K. Caroll y J. F. Tyson, «An Experiment Using Time-Based Detection in Flow Injection Analysis», *J. Chem. Ed*., **1993**, *70*, A210.

J. A. Nóbrega, A. A. Mozeto y R. M. Alberici, «Reaction Kinetics in Flow-Injection Spectrophotometric Experiment», *J. Chem. Ed*., **1991**, *68*, 966.

C. L. Stults, A. P. Wade y S. R. Crouch, «Investigation of Temperature Effects on Dispersion in a Flow Injection Analyzer», *J. Chem. Ed*., **1988**, *65*, 645.

A. Ríos, M. Dolores, L. de Castro y M. Valcárcel, «Determination of Reaction Stoichiometries by Flow Injection Analysis», *J. Chem. Ed*., **1986**, *63*, 552.

Inmunoensayo

R. I Wilson, D. T. Mathers, S. A. Mabury y G. M. Jorgensen, «ELISA and GC-MS as Teaching Tools in the Undergraduate Environmental Analytical Chemistry Laboratory», *J. Chem. Ed*., **2000**, *77*, 1619.

P. B. O'Hara, J. A. Sanborn y M. Howard, «Pesticides in Drinking Water: Project-Based Learning Within the Introductory Chemistry Curriculum», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 1673.

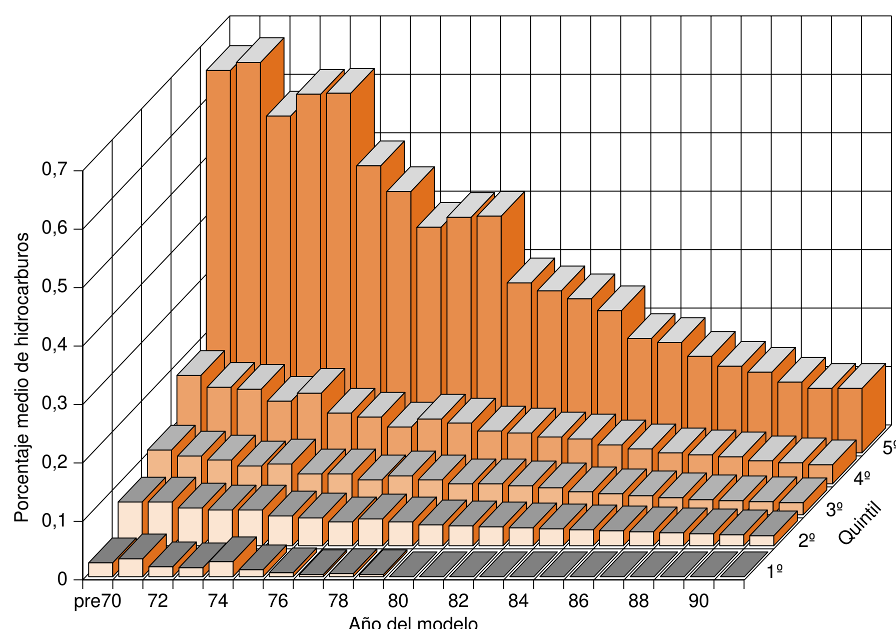
L. A. Inda, P. Razquin, F. Lampreave, M. A. Alava y M. Calvo, «Rapid, Sensitive, Enzyme-Immunodotting Assay for Detecting Cow Milk Adulteration in Sheep Milk», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 1618.

G. L. Anderson and L. A. McNellis, «Enzyme-Linked Antibodies: A Laboratory Introduction to the ELISA», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 1275.

Espectrofotómetros

20

Análisis de tubos de escape de automóviles y política pública



Emisiones de hidrocarburos de 66 000 vehículos en California en 1991. Dentro de cada modelo (identificado por el año de fabricación), los datos se clasifican en 5 quintiles desde el 20% que menos contamina (al frente) al 20% que más contamina (atrás). [Tomado de G. A. Bishop y D. H. Stedman, «Measuring the Emissions of Passing Cars», *Acc. Chem. Res.,* **1996**, *29*, 489.]

Desde el Acta del Aire Limpio de 1970 la legislación ha desempeñado un notable papel en la mejora de la calidad del aire que se respira en los Estados Unidos. En la actualidad, a las zonas que no cumplen los estándares de calidad de aire se les está obligando a que inspeccionen la emisión de los automóviles y a que pongan en práctica programas de mantenimiento. Los análisis químicos sugieren que pueden ser más eficaces otras estrategias.

Donald Stetman y sus colaboradores de la Universidad de Denver desarrollaron un sistema para medir en las carreteras las emisiones de CO y de hidrocarburos por absorción de infrarrojos, y de NO por absorción en el ultravioleta.[1] El gráfico muestra que las emisiones de los coches viejos no son tan importantes como la tendencia dentro de cada año del modelo: el 20% de los coches nuevos más contaminantes contaminan más que el 40% de los coches 20 años más antiguos. *Aproximadamente la mitad de la contaminación de todos los coches se debe a menos del 10% de los coches*. La inspección de unos pocos de estos coches que contaminan demostró que el 41% obstaculizaba deliberadamente los sistemas de reducción de emisiones, y el 25% tenía equipos defectuosos o no los tenía.

Las mejoras obtenidas gracias a los nuevos sistemas para reducir las emisiones (catalizadores) o a los aditivos empleados en los combustibles están siendo anulados por los efectos de los coches altamente contaminantes. Un programa de inspección en el estado de Colorado supuso un coste de 24 dólares por vehículo. Aceptado un 6% de fracaso, eso quiere decir que costó alrededor de 400 dólares identificar a cada coche contaminante. En comparación con ese sistema, entre 1996 y 1997 se probó otro sistema *in situ*, por un coste de 0,02 dólares por vehículo, consistente en medir las emisiones de los coches que circulaban, y en desarrollar una combinación de palabras, colores y gráficos para comunicar los resultados al conductor.[2] Un sistema de control en carretera puede detectar a los que más contaminan, sin necesidad de exigir a todos que se sometan a una misma inspección costosa.

Ahora queda la difícil tarea de convencer a los políticos de que las ventajas de ciertas estrategias para eliminar la contaminación superan a las que puedan tener otras. Los científicos deben ayudar a interpretar y aplicar sus resultados experimentales con fines beneficiosos.

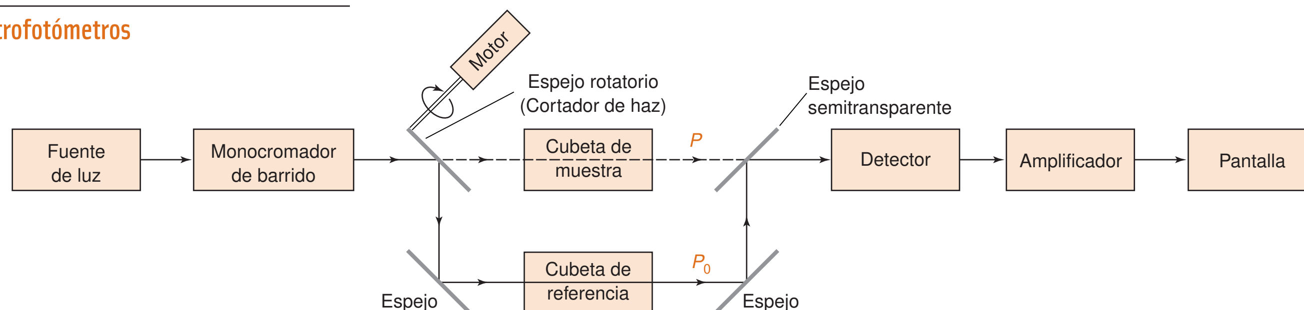


Figura 20.1 Diagrama esquemático de un espectrofotómetro de barrido de doble haz. El haz incidente pasa alternadamente a través de las cubetas de la muestra y la referencia mediante el giro del cortador de haz.

$T = P/P_0$
$A = -\log T = \varepsilon bc$
ε = Absortividad molar
b = Longitud de camino óptico
c = Concentración

La figura 18.4 esquematiza cómo funciona un espectrofotómetro de *haz simple*. De la luz que procede de una *fuente* se aísla una banda estrecha de longitudes de onda con un *monocromador*, la cual pasa a través de una muestra, y se mide mediante un *detector*. Primero se mide la *irradiancia* (P_0 W/m^2) que llega al detector después de pasar por una cubeta *de referencia* (un blanco de disolvente o de reactivo), colocada en el compartimiento de muestras. Cuando la referencia se sustituye por una muestra de interés, algo de la radiación se absorbe, y la irradiancia que incide en el detector (P) es menor que P_0. El cociente P/P_0, que es un número entre 0 y 1, es la *transmitancia* (T). La *absorbancia*, que es proporcional a la concentración, es $A = \log P_0/P = -\log T$.

Un espectrofotómetro de haz simple tiene inconvenientes, porque la muestra y la referencia se deben colocar alternadamente en el camino del haz. Para medidas a distintas longitudes de onda se debe medir a cada longitud de onda. Un instrumento de haz simple es poco indicado para medir absorbancias en función del tiempo, como en trabajos de cinética, porque tanto la intensidad de la fuente como la respuesta del detector van variando lentamente.

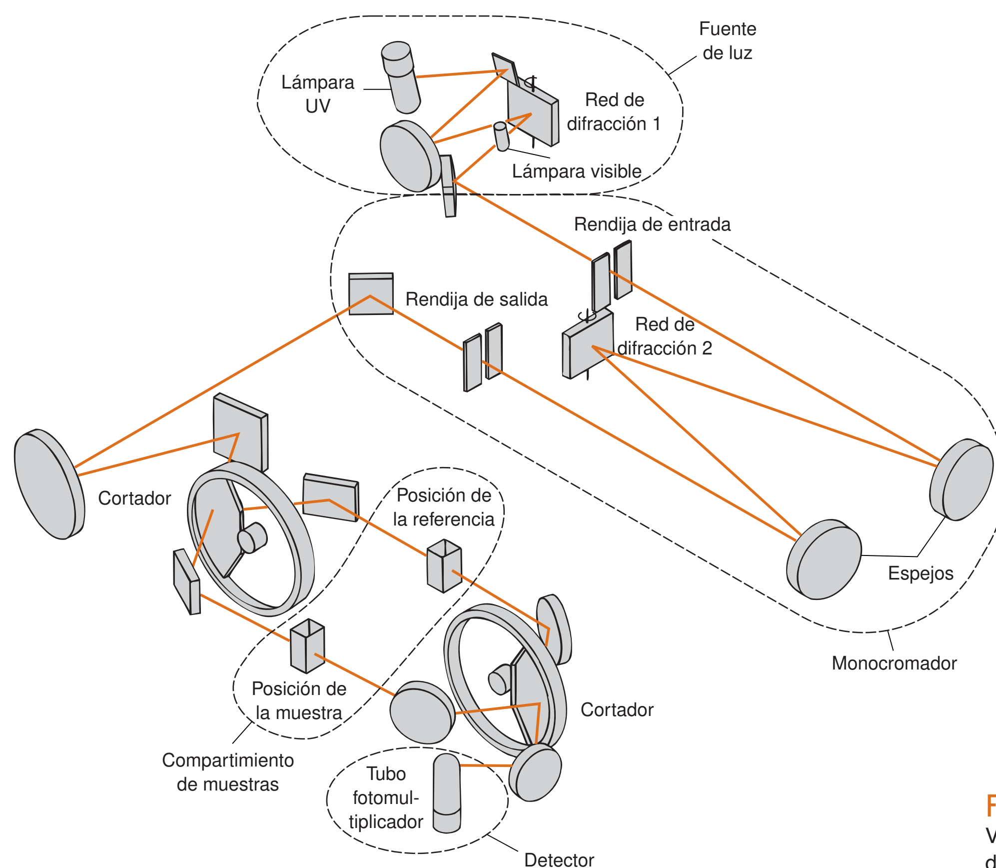
La figura 20.1 muestra un espectrofotómetro de *doble haz*, donde la luz pasa alternadamente a través de la muestra y la referencia (el blanco) mediante un espejo rotatorio (*cortador de haz*), que dirige el haz de luz. Cuando la luz pasa a través de la muestra, el detector mide la irradiancia P. Cuando el cortador dirige el haz a la cubeta de la referencia, el detector mide P_0. El haz se corta varias veces por segundo, y el circuito compara automáticamente P y P_0 para obtener la transmitancia y la absorbancia. Este procedimiento posibilita una corrección automática de los cambios de intensidad de la fuente y de la respuesta del detector, con el tiempo y la longitud de onda, porque la potencia que emerge de las dos muestras se compara con mucha frecuencia. La mayoría de los espectrofotómetros de calidad destinados para investigación permiten un barrido automático de longitudes de onda y un registro continuo de absorbancias frente a longitudes de onda.

El procedimiento de rutina consiste primero en registrar el espectro de la *línea base* con la disolución de referencia en ambas cubetas. La absorbancia de la línea base a cada longitud de onda se resta de la absorbancia medida de la muestra para obtener la verdadera absorbancia de la muestra a cada longitud de onda.

Un espectrofotómetro de doble haz UV-visible se muestra en la figura 20.2. La luz visible procede de una lámpara de halógeno-cuarzo (como la de los faros de un coche) y la fuente de UV es una lámpara de arco de deuterio que emite en el intervalo de 200 a 400 nm. Se usa una única lámpara cada vez. La red de difracción 1 selecciona una banda estrecha de longitudes de onda, que entran en el monocromador, el cual selecciona una banda aún más estrecha, que es la que atraviesa la muestra. Después del corte de haces y la transmisión a través de muestra y referencia, la señal se detecta en un *tubo fotomultiplicador*, que genera una corriente eléctrica proporcional a la irradiancia. A continuación se describen los componentes del espectrofótometro con más detalle.



a)



b)

Figura 20.2 *a*) Espectrofotómetro UV-VIS Varian Cary 3E. *b*) Diagrama esquemático del dispositivo óptico. [Con autorización de Varian Australia Pty. Ltd., Victoria, Australia.]

20.1 Lámparas y láseres: fuentes de luz

Una *lámpara de wolframio* es una excelente fuente de radiación continua visible y de radiación infrarroja próxima. Un filamento típico de wolframio trabaja a una temperatura próxima a 3000 K, y produce radiación útil en el intervalo de 320 a 2500 nm (figura 20.3). Este intervalo cubre toda la región visible y también parte de las regiones UV e IR. La espectroscopia UV normalmente utiliza una *lámpara de arco de deuterio*, en la que una

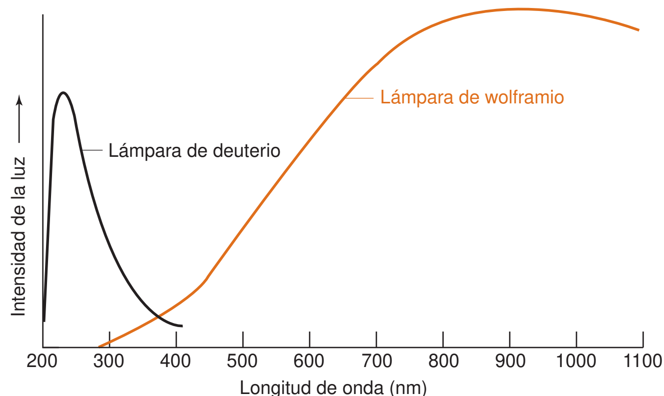


Figura 20.3 Intensidad de un filamento de wolframio a 3200 K y el de una lámpara de arco de deuterio.

La radiación UV es perjudicial a la vista. No mirar una fuente de rayos UV sin protección.

descarga eléctrica (una chispa) disocia D_2 y emite radiación UV desde 200 a 400 nm (figura 20.3). En un espectrofotómetro típico UV-VIS, se produce el cambio de lámpara de deuterio a lámpara de W al pasar por 360 nm, de modo que siempre se utiliza la fuente que da máxima intensidad. En las regiones visible y UV son también muy usadas las lámparas de descarga eléctrica (de chispa) que están llenas de vapor de Hg o gas Xe.

La radiación infrarroja en el intervalo 4000-200 cm^{-1} de ordinario se obtiene de una varilla de carburo de silicio llamada *globar*, calentado a unos 1500 K por paso de corriente eléctrica a través de la varilla. El globar caliente emite radiación con aproximadamente el mismo espectro que un *cuerpo negro* a 1000 K (recuadro 20.1).

Propiedades de la luz láser:

Monocromática:	Una longitud de onda
Muy brillante:	Gran potencia a una longitud de onda
Colimada:	Rayos paralelos
Polarizada:	El campo eléctrico de las ondas oscila en un plano
Coherente:	Todas las ondas en fase

Desventajas de un láser:

Caro
Costoso mantenimiento
Limitadas longitudes de onda

Los **láseres** emiten rayas discretas de una única longitud de onda que son útiles en muchas aplicaciones. Un láser de una longitud de onda de 3 μm tiene un **ancho de banda** (intervalo de longitudes de onda) de 3×10^{-14} a 3×10^{-8} μm. El ancho de banda se mide entre los puntos en que la irradiancia se reduce a la mitad de su valor máximo. El brillo de un láser de baja potencia a su frecuencia de operación es 10^{13} veces mayor que el del Sol a su longitud de onda más brillante (amarillo). (Sin duda alguna, el Sol emite todas las longitudes de onda, mientras que el láser emite sólo una pequeña banda. El brillo total del Sol es mucho mayor que el láser.) La divergencia angular del haz láser respecto a su dirección de avance es típicamente menos de 0,05°, lo que le permite iluminar un pequeño objeto. La luz láser es típicamente *polarizada en el plano*, con el campo eléctrico oscilando en un plano perpendicular a la dirección de propagación (figura 18.1). Otra característica de la luz láser es su *coherencia*, que significa que todas las ondas de luz que emergen del láser oscilan es fase entre sí.

Una condición necesaria para el funcionamiento del láser es la *inversión de población,* que se da cuando en el medio donde se produce el láser existe un estado de mayor energía con mayor población (n) que otro de energía inferior. En la figura 20.4a, esta condición se presenta cuando la población del estado E_2 supera la del estado E_1. Las moléculas en estado fundamental E_0 del medio donde se produce el láser son *bombeadas* al estado excitado E_3, mediante una radiación de banda ancha proveniente de una lámpara potente o mediante una descarga eléctrica. Las moléculas que se encuentran en el estado E_3 se relajan rápidamente al estado E_2, que tiene una vida relativamente larga. Después de decaer de E_2 a E_1, una molécula se relaja rápidamente al estado fundamental, E_0 (dejando la población de $E_2 > E_1$).

Si un fotón tiene una energía exactamente igual a la diferencia entre dos estados energéticos de una molécula, puede ser absorbido por ella, pasando así al estado superior excitado. O bien, ese mismo fotón puede estimular la molécula excitada a que emita un fotón, volviendo al estado inferior. Este fenómeno se llama *emisión estimulada*. Cuando un fotón emitido por una molécula que pasa de E_2 a E_1 choca contra otra molécula en estado E_2, se puede emitir un segundo fotón con la misma fase y polarización que el fotón incidente. Si hay inversión de población ($n_2 > n_1$), un fotón estimula la emisión de muchos fotones cuando se mueve a través del láser.

La figura 20.4b muestra los componentes esenciales de una fuente láser. La inversión de población se logra por bombeo de energía dirigida lateralmente a través del medio activo del láser. En un extremo de la cavidad del láser hay un espejo que refleja toda la luz que le llega. En el otro extremo hay un espejo parcialmente transparente, que refleja la mayor parte de la luz. Los fotones de energía $E_2 - E_1$, al rebotar hacia delante y hacia atrás

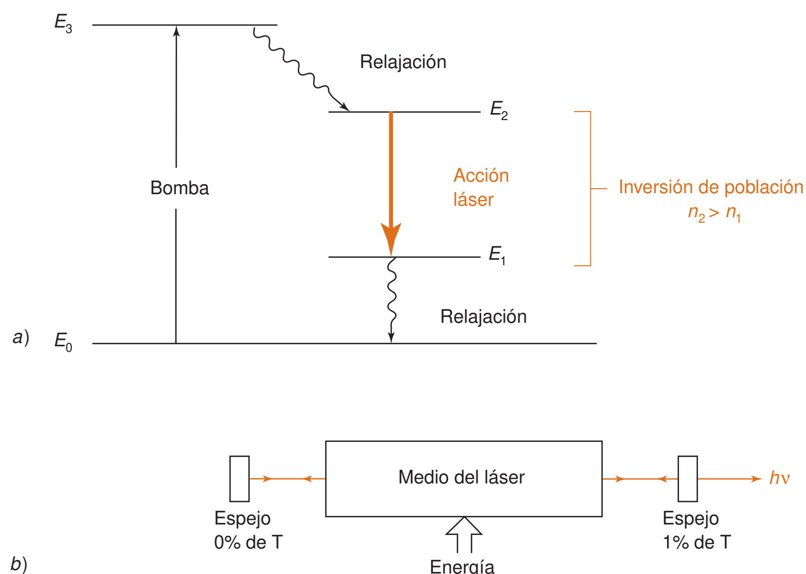


Figura 20.4 *a*) Diagrama de niveles energéticos que ilustran el principio de funcionamiento de un láser. *b*) Componentes básicos de un láser. La inversión de población se crea en el medio que produce el láser. La energía de bombeo podría provenir de lámparas intensas o de una descarga eléctrica.

entre los espejos, estimulan una avalancha de nuevos fotones. La pequeña fracción de luz que pasa a través del espejo parcialmente transparente, situado a la derecha, es la radiación de salida que se utiliza del láser.

Un láser de He-Ne es una fuente conocida de luz roja, de una longitud de onda de 632,8 nm, y una potencia de salida de 0,1-25 mW. Una descarga eléctrica bombea átomos de He al estado E_3 representado en la figura 20.4. El He excitado, al chocar con un átomo de Ne, le transfiere energía, elevándolo al estado E_2. La gran concentración de He, y el intenso bombeo eléctrico crean una inversión de población en los átomos de Ne.

Otra fuente adecuada de luz láser es el *láser de diodo*, que consta de un semiconductor de arseniuro de galio, en el que la inversión de población de portadores de carga se lleva a cabo aplicando un elevado potencial eléctrico a través de la unión *p-n* en el arseniuro de galio.[5] La mayoría de los diodos trabajan a longitudes de onda de radiaciones rojas o infrarrojas próximas (680-1550 nm).

20.2 Monocromadores

Un **monocromador** dispersa la luz separando las longitudes de onda que la componen, y selecciona una banda estrecha de longitudes de onda, que es la que atraviesa la muestra y llega al detector. El monocromador que se muestra en la figura 20.2 consta de rendijas de entrada y salida, espejos, y una *red* para dispersar la luz. Los instrumentos antiguos usaban *prismas* en lugar de redes.

Redes de difracción[6]

Una **red de difracción** es un componente óptico que trabaja por reflexión o transmisión, y que consta de una serie de rayas grabadas muy próximas entre sí. Cuando se refleja o transmite la luz en una red, cada raya se comporta como una fuente independiente de radiación. Más adelante se verá que las diferentes longitudes de onda de luz se reflejan o transmiten formando diferentes ángulos con la red (lámina en color 14). El cambio de dirección de los rayos de luz en una red se llama **difracción**. (Por el contrario, la desviación de los rayos de luz por un prisma o una lente se llama *refracción,* que se trata en el apartado 20.4).

Red de difracción: Elemento óptico con rayas muy próximas entre sí.
Difracción: Cambio de dirección de la luz producida por una red de difracción.
Refracción: Cambio de dirección de la luz al pasar por una lente o un prisma.

En la figura 20.5, que muestra un monocromador típico de red, la radiación *policromática* que entra por la rendija se *colima* (se convierte en un haz de rayos paralelos) mediante un espejo cóncavo. Estos rayos inciden en una red de reflexión, donde se difractan, con ángulos distintos, las diferentes longitudes de onda. La luz choca con un segundo espejo cóncavo, que enfoca cada longitud de onda en un punto distinto del plano focal. De acuerdo con la orientación de la red de reflexión, sólo una banda estrecha de longitudes de onda queda enfocada en la rendija de salida del monocromador. Girando la red se logra que salgan por la rendija de salida diferentes longitudes de onda.

Policromático: De muchas longitudes de onda.
Monocromático: De una sola longitud de onda.

Recuadro 20.1 Radiación de cuerpo negro y efecto invernadero

Cuando un cuerpo se calienta, emite radiación y brilla. Incluso a temperatura ambiente, los cuerpos emiten radiaciones de frecuencia infrarroja. Imaginemos una esfera hueca cuya superficie interior está perfectamente ennegrecida. Es decir, la superficie absorbe todas las radiaciones que le llegan. Si la esfera se encuentra a una temperatura constante, debe emitir tanta radiación como absorbe. Si se hace un pequeño agujero en su pared se podría observar que la radiación que sale tiene una distribución espectral continua. El objeto se llama *cuerpo negro*, y su radiación, **radiación de cuerpo negro**. La emisión de objetos reales tales como el filamento de wolframio de una bombilla se parece al de un cuerpo negro ideal.

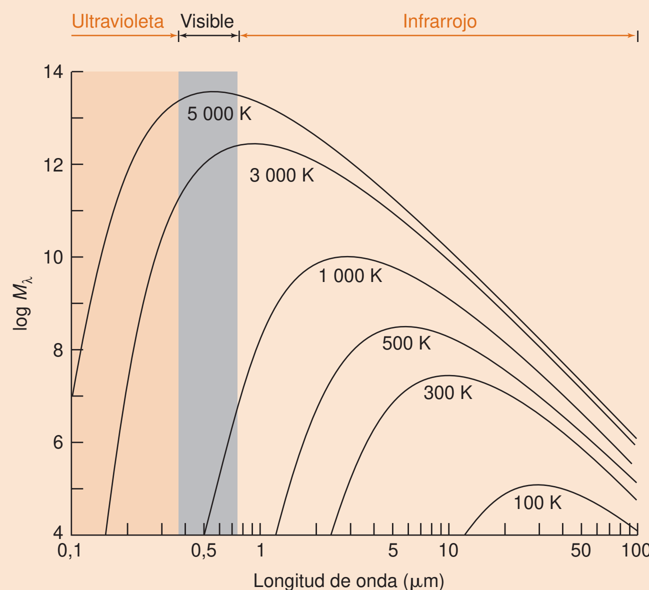
La potencia por unidad de área que se irradia desde la superficie de un objeto se llama *exitancia* (o *emitancia*), M, y viene dada por

Exitancia de cuerpo negro: $M = \sigma T^4$

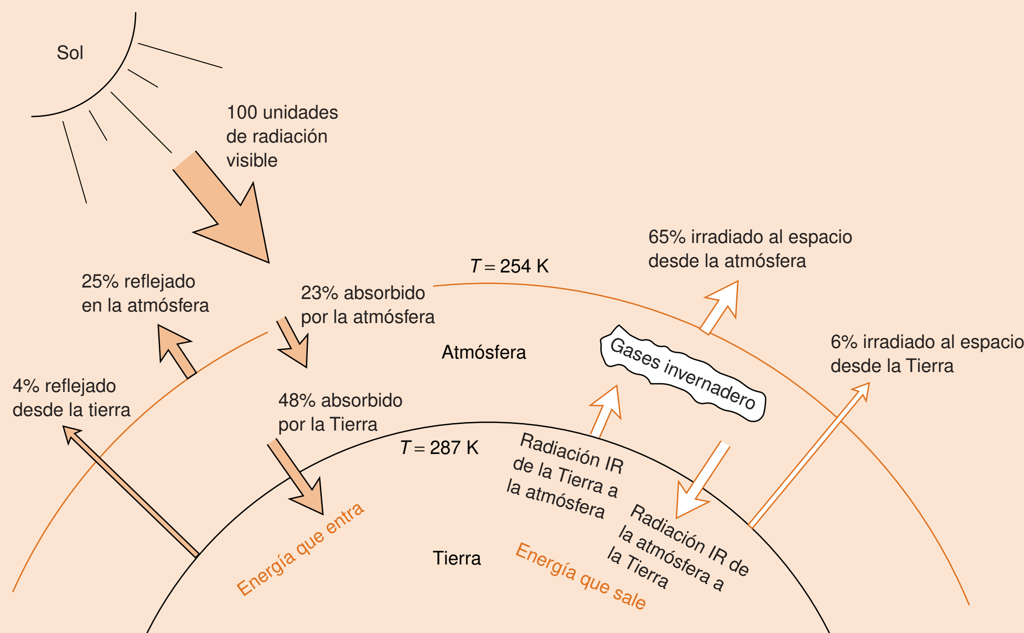
donde σ es la constante de Stefan-Boltzmann ($5{,}669\,8 \times 10^{-8}$ W/(m^{2}K^4). Un cuerpo negro cuya temperatura es de 1000 K irradia $5{,}67 \times 10^4$ W/m^2 de área superficial. Si la temperatura se duplica, la exitancia aumenta en un factor de $2^4 = 16$.

El espectro de emisión de un cuerpo negro cambia con la temperatura como se muestra en el gráfico. En las proximidades de 300 K se presenta un máximo de emisión en la zona del IR. La región exterior del Sol se comporta de forma muy parecida a un cuerpo negro a una temperatura próxima a 5800 K, y emite principalmente luz *visible*.

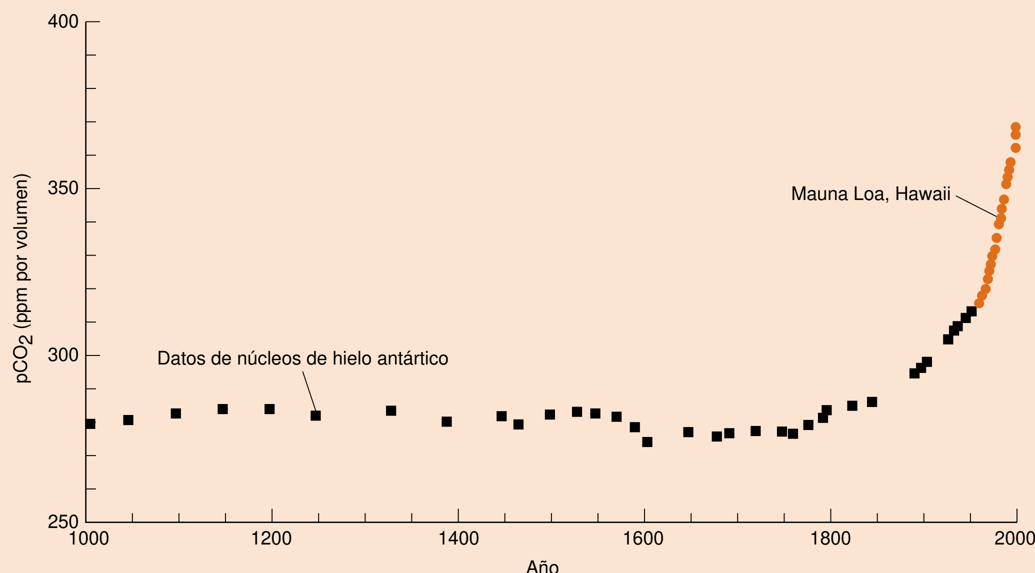
Del flujo solar de 1368 W/m^2 que llegan a la parte alta de la atmósfera, el 23% es absorbido por la atmósfera y el 25% se refleja de nuevo al espacio. La Tierra absorbe el 48% del flujo total, y refleja el 4%. La radiación que llega a la Tierra sería suficiente para mantener la temperatura en 254 K, pero a esta temperatura no podría existir la vida tal como la conocemos. ¿Por qué la temperatura media de la superficie terrestre se mantiene a un nivel confortable de 287 K?



Distribución espectral de la radiación de un cuerpo negro. La familia de curvas se llama *distribución de Planck*, en memoria de Max Planck, que dedujo la ley que rige la radiación de un cuerpo negro. Los ejes son logarítmicos.



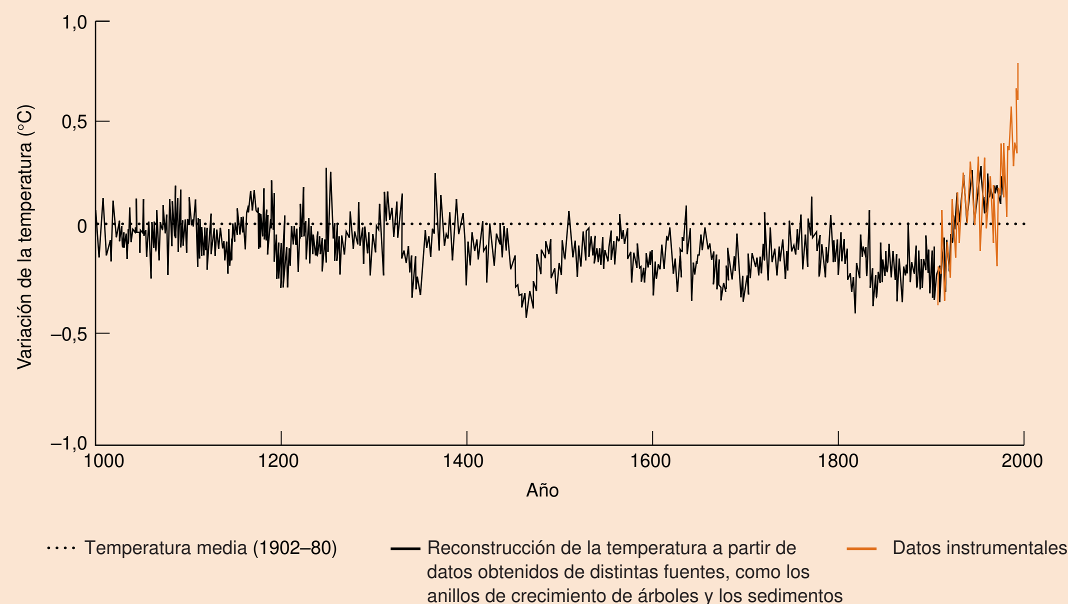
Equilibrio entre la energía que llega del Sol a la Tierra y la energía irradiada de nuevo al espacio. El intercambio de radiaciones IR entre la Tierra y su atmósfera mantiene la superficie terrestre 33 grados kelvin más caliente que la parte superior de la atmósfera.



CO_2 atmosférico medido a partir del CO_2 presente en los núcleos de hielo (cuadrados), y de las medidas atmosféricas (círculos) hechas en Mauna Loa, en Hawaii. [Tomado de Antarctic data from D. M. Etheridge, L. P. Steele, R. L. Langenfelds, R. J. Francey, J.-M. Barnola y V. I. Morgan, in *Trends: A Compendium of Data on Global Change,* Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge, National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 1998. Hawaii data from C. D. Keeling y T. P. Whorf, Scripps Institution of Oceanography, http://cdiac.esd.ornl.gov/ndps/ndp001.html.]

Las curvas de radiación del cuerpo negro nos indican que la Tierra irradia principalmente *infrarrojos,* más que luz visible. Aunque la atmósfera es transparente a la luz visible que le llega, absorbe fuertemente la radiación IR que sale de la Tierra. Los principales absorbentes, llamados *gases invernadero*, son H_2O, CO_2, O_3, CH_4, clorofluohidrocarburos y N_2O. La radiación emitida por la Tierra es absorbida por la atmósfera, y parte de ella se irradia de nuevo a la Tierra. La atmósfera, por consiguiente, se comporta como una manta aislante, que mantiene la temperatura de la superficie terrestre a una temperatura de 33 grados kelvin mayor que la de la parte superior de la atmósfera.[3]

Las actividades humanas desde el principio de la revolución industrial han aumentado los niveles de dióxido de carbono en la atmósfera, especialmente por la combustión de combustibles fósiles. Nuestra capacidad para predecir cómo responderá la Tierra al aumento de concentración de gases invernadero es muy pobre, pero existen pruebas de que la temperatura de la superficie de la Tierra ha aumentado significativamente en el último siglo.[4] ¿Sobrevendrán cambios climáticos desastrosos? ¿Habrá respuestas correctivas que conduzcan a un pequeño cambio de temperatura? No se puede responder con exactitud a estas preguntas. Pero la prudencia pide que se deben evitar cambios relativos tan grandes de nuestra atmósfera.



Estimación de la temperatura en el hemisferio norte basada en los datos obtenidos de fuentes como los anillos de los árboles y la relación isotópica en sedimentos y núcleos de hielo. La década de 1990 fue la más caliente del milenio. [Tomado de M. E. Mann, R. S. Bradley y M. K. Hughes, «Northern Hemisphere Temperatures During the Past Millennium», *Geophys. Res. Lett.,* **1999**, *26,* 759.]

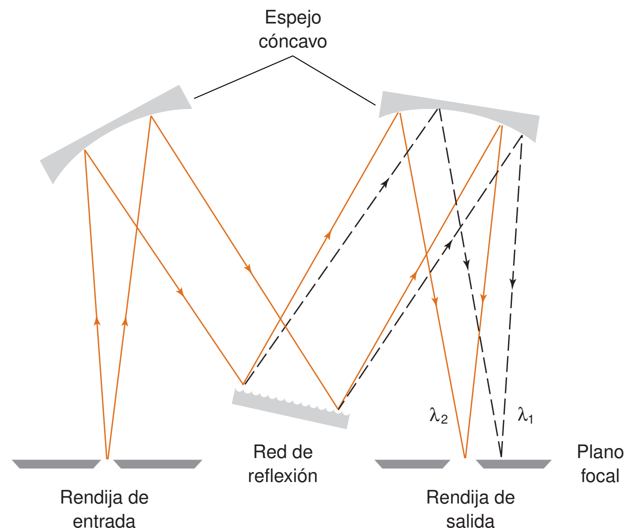


Figura 20.5 Monocromador de red Czerny-Turner.

En la red de reflexión que se muestra en la figura 2.6 hay grabada una serie de surcos paralelos muy próximos unos a otros, a una distancia constante *d*. La red está recubierta de aluminio para hacerla reflectante. A su vez, el aluminio está recubierto de una fina capa protectora de sílice (SiO_2), para impedir que la superficie metálica pierda brillo (se oxide), lo que reduciría su reflectividad. Cuando una red refleja luz, cada surco se comporta como una fuente de radiación. Si los rayos de luz contiguos están en fase, se refuerzan mutuamente. Cuando no lo están, se anulan entre sí, parcial o completamente (figura 20.7).

Consideremos los dos rayos que se muestran en la figura 20.6. Se produce interferencia totalmente constructiva cuando la diferencia entre las longitudes de los dos caminos es un número múltiplo entero de la longitud de onda de la luz. La diferencia de caminos es igual a la distancia $a - b$ en la figura 20.6. Se produce interferencia constructiva si

$$n\lambda = a - b \qquad \textbf{(20.1)}$$

donde el *orden de difracción* $n = \pm1, \pm2, \pm3, \pm4, \ldots$ El máximo de interferencia, que se presenta para $n = \pm1$, se llama *difracción de primer orden*. Cuando $n = 2$, tenemos *difracción de segundo orden,* etc.

Por construcción geométrica, en la figura 20.6 vemos que $a = d \text{ sen } \theta$ y $b = d \text{ sen } \phi$. Por consiguiente, la condición de una interferencia constructiva es

Ecuación de la red $$n\lambda = d(\text{sen } \theta - \text{sen } \phi) \qquad \textbf{(20.2)}$$

donde *d* es la distancia entre dos surcos contiguos. Para cada ángulo θ incidente y una longitud de onda dada, hay toda una serie de ángulos de reflexión ϕ en los que se producirá interferencia máxima constructiva.

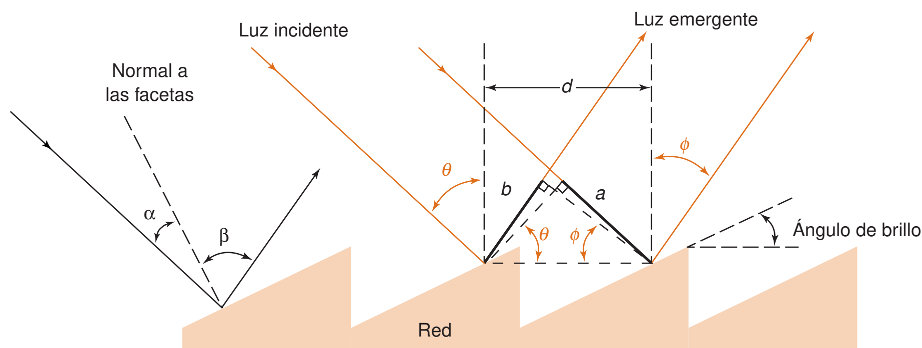


Figura 20.6 Principio de una red de reflexión.

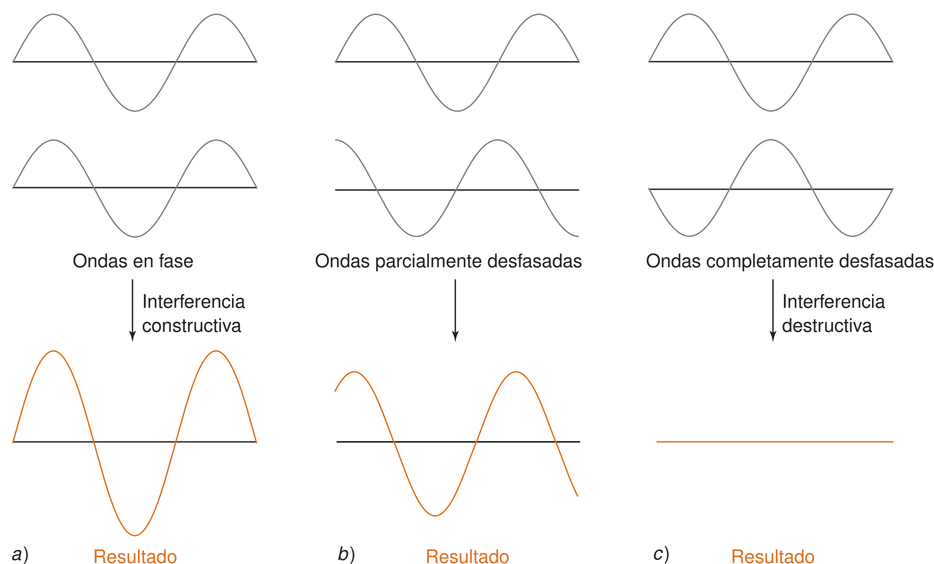


Figura 20.7 Interferencia de longitudes de onda adyacentes, que están desfasadas *a*) 0°, *b*) 90° y *c*) 180°.

Resolución, dispersión y eficacia de una red

La **resolución** es una medida de la capacidad para separar dos picos próximos. Cuanto mayor es la resolución, menor es la diferencia ($\Delta\lambda$) entre dos longitudes de onda que aún se pueden distinguir entre sí. Una definición precisa de resolución (que está más allá de lo se pretende aquí) es que se puede considerar resueltos dos picos cuando el valle que los separa es de aproximadamente tres cuartos de la altura de los picos. La resolución viene dada por

Resolución de una red:

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = nN \tag{20.3}$$

donde λ es la longitud de onda, n es el orden de difracción en la ecuación 20.2, y N es el número de surcos de la red que están iluminados. Cuanto mayor es el número de surcos en la red, mejor se pueden resolver longitudes de onda próximas. La ecuación 20.3 nos dice que si deseamos una resolución de primer orden de 10^4, son necesarios 10^4 surcos en la red. Si la red tiene una longitud de 10 cm, se precisarían 10^3 surcos/cm.

Resolución: Capacidad para distinguir dos picos muy próximos entre sí.

Dispersión: Capacidad de producir una separación angular de longitudes de onda próximas.

La **dispersión** mide la capacidad para separar dos longitudes de onda, que se diferencian en $\Delta\lambda$, desviándolos con una diferencia angular $\Delta\phi$ (radianes). Para la red de la figura 20.6 la dispersión es

Dispersión de la red:

$$\frac{\Delta\phi}{\Delta\lambda} = \frac{n}{d\cos\phi} \tag{20.4}$$

donde n es el orden de difracción. La dispersión aumenta al disminuir el espaciado de los surcos, lo que aumenta también la resolución. La ecuación 20.4 nos dice que una red con 10^3 surcos/cm tiene una dispersión de 0,102 radianes (5,8º) por micra de longitud de onda, si $n = 1$ y $\phi = 10º$. Dos longitudes de onda que difieran en un micra se separan formando un ángulo de 5,8º.

Compromiso entre resolución y señal: Cuanto más estrecha es la rendija de salida, mayor es la resolución, pero también el ruido de la señal.

Al disminuir la rendija de salida de un monocromador se reduce el ancho de banda de la radiación, pero disminuye la energía que llega al detector. Así pues, *la resolución de bandas de absorción muy próximas se consigue a expensas de disminuir la relación entre señal y ruido.* En análisis cuantitativo, un ancho de banda del monocromador razonable es de $\lesssim$1/5 del ancho de la banda de absorción.

La *eficacia* relativa de una red (que típicamente es del 45-80%) se define como

$$\text{Eficacia relativa} = \frac{E_\lambda^n(\text{red})}{E_\lambda(\text{espejo})} \qquad \textbf{(20.5)}$$

donde E_λ^n(red) es la irradiancia a una longitud de onda determinada que se difracta en el orden de interés (n), y E_λ(espejo) es la irradiancia a la misma longitud de onda que se reflejaría en un espejo con el mismo recubrimiento que la red. La eficacia está controlada en parte por el *ángulo de brillo*, que es el ángulo con que están trazados los surcos en la figura 20.6. Para dirigir una cierta longitud de onda al orden de difracción de interés, se elige un ángulo de brillo que dé una *reflexión especular* ($\alpha = \beta$ en la figura 20.6). Puesto que cada red es óptima para un intervalo limitado de longitudes de onda, un espectrofotómetro puede necesitar varias redes distintas para trabajar en todo su rango espectral.

Para una superficie reflectora *plana*, el ángulo de incidencia (α en la figura 20.6) es igual al ángulo de reflexión (β).

Selección del ancho de banda de un monocromador

Cuanto más ancha es la rendija de salida de la figura 20.5, más ancha es la banda de longitudes de onda seleccionada por el monocromador. De ordinario se mide el ancho de la rendija en términos del ancho de la radiación seleccionada por la rendija. En lugar de decir que la rendija tiene un ancho de 0,3 mm, se puede decir que el ancho de banda que pasa por la rendija es de 1,0 nm.

Una rendija ancha aumenta la energía que llega al detector y proporciona un mayor cociente señal/ruido, dando así una buena precisión en las medidas de absorbancia. Sin embargo, la figura 20.8 muestra que, si el ancho de banda es grande en relación con el ancho del pico que se mide, la forma del pico se distorsiona. Se escoge un ancho de banda tan amplio como lo permita el espectro, para que de esta manera llegue al detector la mayor cantidad de luz posible. Un ancho de banda del monocromador que sea 1/5 de la anchura del pico de absorción da, de ordinario, una aceptable pequeña distorsión de la forma del pico.[7]

La anchura de banda de un monocromador debe ser tan grande como sea posible pero pequeña comparada con la anchura del pico que se mide.

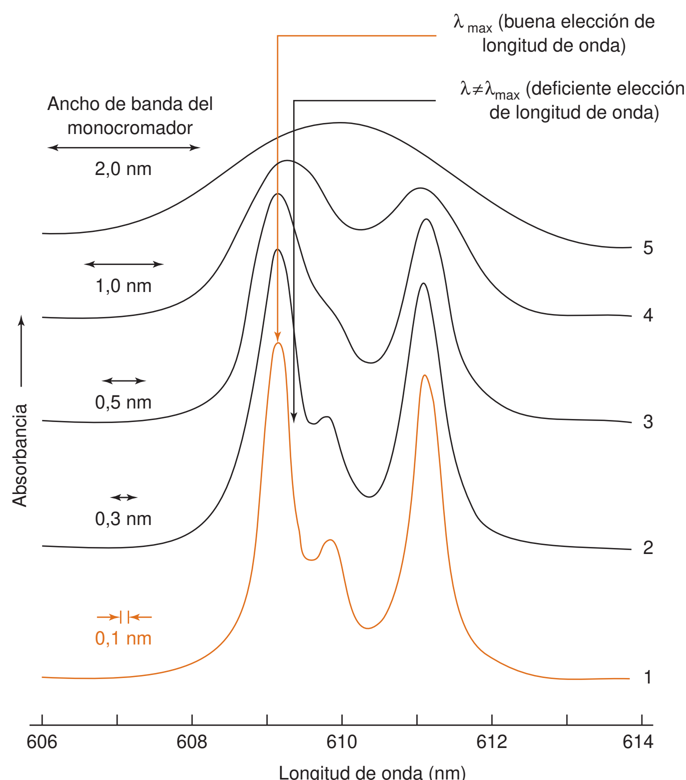


Figura 20.8 Al aumentar la anchura de banda del monocromador se ensanchas las bandas y disminuye la absorbancia aparente de Pr^{3+} en un cristal de granate de Al-Y (un material láser). [Con autorización de M. D. SELTZER, Michelson Laboratory, China Lake, CA.]

Luz parásita

Al detector de todos los instrumentos llega involuntariamente **luz parásita** (longitudes de onda fuera del ancho de banda que se espera que salga del monocromador). La luz parásita que pasa por el monocromador procedente de la fuente de luz se debe a difracción en órdenes y ángulos no deseados, y a dispersión indeseada en los componentes ópticos y en las paredes del sistema. La luz parásita también puede proceder del exterior del instrumento, si el compartimiento de muestra no está perfectamente cerrado. Los orificios de entrada de tubos o de conexiones eléctricas, requeridas por la muestra en algunos trabajos, deben estar bien sellados para reducir la luz parásita. El error introducido por la luz parásita es, sobre todo, importante cuando la absorbancia de la muestra es elevada (figura 20.9), porque la luz parásita representa una fracción significativa de la luz que llega al detector.

Los espectrómetros de alta calidad pueden tener dos monocromadores en serie (*doble monocromador*) para reducir la luz parásita. La radiación no deseada que pasa por el primer monocromador es rechazada por el segundo monocromador.

Ejemplo Luz parásita

Si la absorbancia verdadera de una muestra es 2,00 y existe un 1,0% de luz parásita, hallar la absorbancia aparente.

SOLUCIÓN Una absorbancia verdadera de 2,00 significa que la transmitancia verdadera es $T = 10^{-A} = 10^{-2,00} = 0,010 = 1,0\%$. La transmitancia es la irradiancia que pasa a través de la muestra (P) dividida por la irradiancia que pasa a través de la referencia (P_0): $T = P/P_0$. Si a través de la muestra y de la referencia pasa luz parásita con una irradiancia S, la transmitancia aparente es

$$\text{Transmitancia aparente} = \frac{P + S}{P_0 + S} \qquad (20.6)$$

Si P/P_0 es igual a 0,010, y hay un 1,0% de luz parásita, $S = 0,010$ y la transmitancia aparente es

$$\text{Transmitancia aparente} = \frac{P + S}{P_0 + S} = \frac{0,010 + 0,010}{1 + 0,010} = 0,019_8$$

La absorbancia aparente es $-\log T = -\log(0,019_8) = 1,70$ en lugar de 2,00.

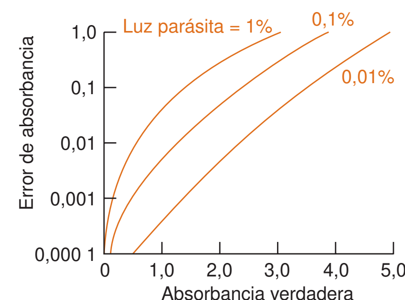


Figura 20.9 Error de absorbancia debido a diferentes niveles de luz parásita. La luz parásita se expresa en % de la irradiancia incidente en la muestra. [Tomado de M. R. SHARP, «Stray Light in UV-VIS Spectrophotometers», *Anal. Chem.*, **1984**, *53*, 339A.]

Los instrumentos utilizados en investigación científica producen <0,1% de luz parásita , y en ocasiones mucho menos.

La tabla 20.1 da la absorbancia de una disolución preparada para comprobar la exactitud de las medidas de absorbancia de un espectrofotómetro. La exactitud de la absorbancia está afectada por todos los componentes del espectrofotómetro, además de la luz parásita.

Tabla 20.1 Estándares de calibración de absorbancia en el UV

Longitud de onda (nm)	Absorbancia de $K_2Cr_2O_7$ (60,06 mg/L) en H_2SO_4 5,0 mM en una celda de 1 cm
235	0,748 ± 0,010
257	0,865 ± 0,010
313	0,292 ± 0,010
350	0,640 ± 0,010

FUENTE: S. EBEL, «Validation of Analysis Methods», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1992**, *342*, 769.

Filtros

Frecuentemente es necesario *filtrar* (eliminar) bandas anchas que acompañan a la radiación de una señal. Por ejemplo, el monocromador de red de la figura 20.5 dirige la difracción de primer orden de una pequeña banda de longitudes de onda a la rendija de salida. (Por *primer orden* entendemos difracción de $n = 1$ en la ecuación 20.2.) Sea λ_1 la longitud de onda, cuyo primer orden de difracción coincide con la rendija de salida. Viendo la ecuación 20.2 se comprende que si $n = 2$, la longitud de onda $\frac{1}{2}\lambda_1$ también coincide con la rendija de

Los filtros permiten que pasen a su través sólo ciertas bandas de longitudes de onda.

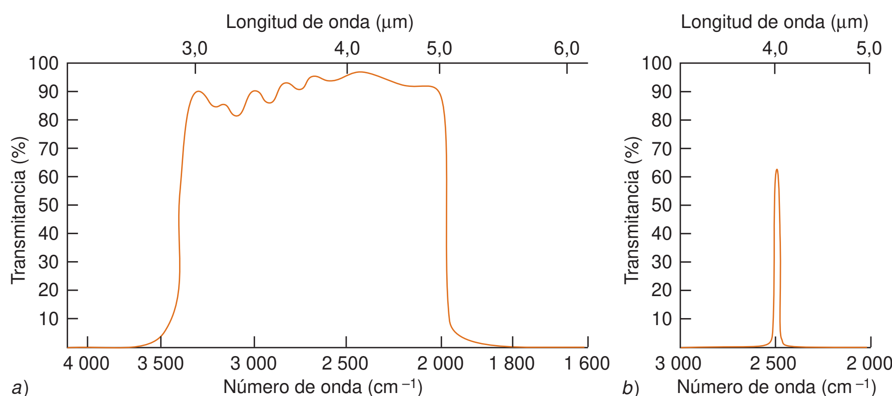


Figura 20.10 Espectros de transmisión de filtros interferenciales. *a*) Filtro de paso de banda ancho con un ~90% de transmisión en el intervalo de 3 a 5 μm de longitud de onda, pero < 0,01% de transmitancia fuera de este intervalo. *b*) Filtro de paso estrecho, de una anchura de 0,1 μm, centrado en torno a 4μm. [Con autorización de Barr Associates, Westford, MA.]

salida (porque la longitud de onda $\frac{1}{2}\lambda_1$ también experimenta interferencia constructiva al mismo ángulo que lo hace λ_1). Para $n = 3$ también queda centrada en la rendija una longitud de onda $\frac{1}{3}\lambda_1$. Si se quiere seleccionar sólo λ_1, basta colocar un filtro en el camino del haz, de forma que sólo pasen a través del filtro algunos intervalos de longitud de onda. Las longitudes de onda $\frac{1}{2}\lambda_1$ y $\frac{1}{3}\lambda_1$ quedan bloqueadas por el filtro. Para cubrir un amplio intervalo de longitudes de onda, puede ser necesario usar varios filtros, y cambiarlos cuando se cambia la región de longitudes de onda de trabajo.

El tipo más simple de filtro es un vidrio coloreado, tal que las sustancias que lo colorean absorben una amplia porción del espectro y transmiten otras. La tabla 18.1 recoge la relación entre colores absorbidos y transmitidos. Para controlar de un modo más fino la filtración, se dispone de *filtros interferenciales,* especialmente diseñados para dejar pasar la radiación de interés y reflejar otras longitudes de onda (figura 20.10). Estos elementos deben su eficacia a interferencias constructivas o destructivas de ondas de luz dentro del filtro.

20.3 Detectores

Un detector produce una señal eléctrica cuando incide en él un haz de fotones. Por ejemplo, un **fototubo** emite electrones desde una superficie fotosensible, cargada negativamente, cuando inciden sobre ella radiaciones de luz visible o UV. Los electrones atraviesan el vacío hasta un colector cargado positivamente, cuya corriente es proporcional a la intensidad de la radiación.

La respuesta del detector es función de la longitud de onda de la luz incidente.

La figura 20.11 muestra que la respuesta del detector depende de la longitud de onda de los fotones incidentes. Por ejemplo, para una irradiancia dada (W/m^2) de luz de 420 nm, el fotomultiplicador S-20 produce una corriente, aproximadamente, 4 veces mayor que la corriente producida por la misma irradiancia de una radiación de 300 nm. La respuesta por debajo de 280 nm, o por encima de 800 nm, es, prácticamente, nula. En un espectrofotómetro de haz simple se debe ajustar el control de transmitancia del 100% cada vez que se cambia la longitud de onda. Este calibrado ajusta el espectrofotómetro a la respuesta máxima que pueda dar el detector a cada longitud de onda. Las lecturas siguientes se escalan respecto a la lectura del 100%.

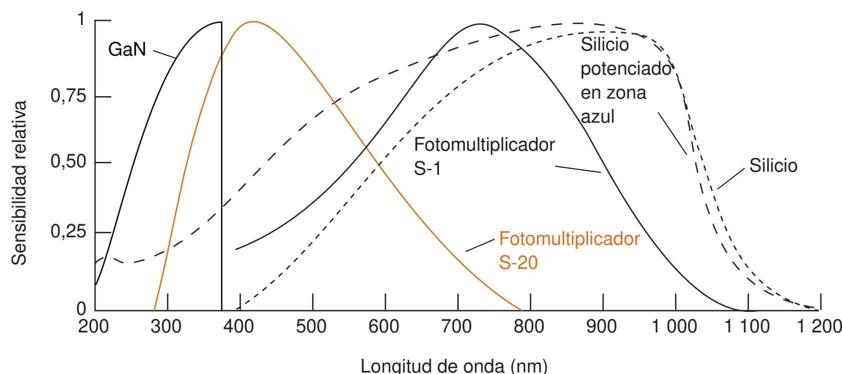


Figura 20.11 Respuesta de varios detectores. Cuanto mayor es la sensibilidad, mayor es la respuesta (corriente o voltaje) del detector, para una potencia incidente dada (vatios por unidad de área) de los fotones. Todas las curvas están normalizadas a un valor máximo de 1. [Con autorización de Barr Associates, Westford, MA. GaN data from APA Optics, Blaine, MN.]

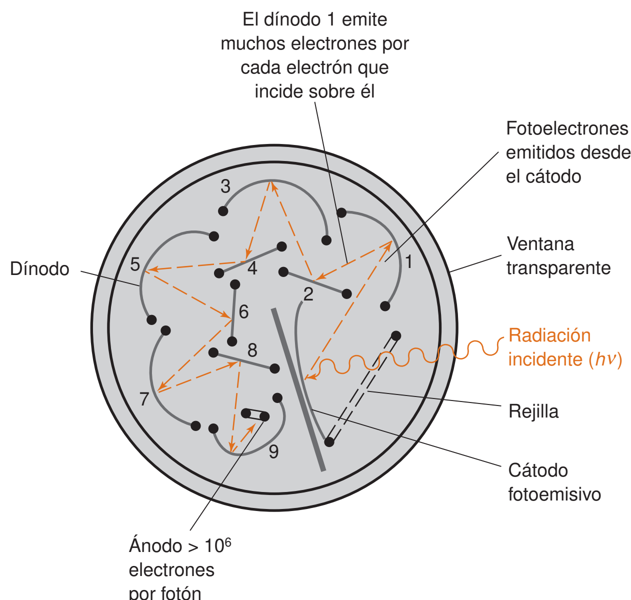


Figura 20.12 Diagrama de un tubo fotomultiplicador de 9 dínodos. La amplificación de la señal tiene lugar en cada dínodo. Cada uno de los dínodos es unos 90 voltios más positivo que el anterior.

Tubo fotomultiplicador

Un **tubo fotomultiplicador** (figura 20.12) es un dispositivo muy sensible, donde los electrones emitidos por una superficie fotosensible inciden sobre una segunda, llamada *dínodo*, que se encuentra a un potencial positivo respecto del emisor fotosensible. Los electrones son acelerados, e inciden contra el dínodo con mayor energía que la energía cinética que tenían al principio. Todo electrón energetizado extrae más de un electrón al chocar con el primer dínodo. Estos nuevos electrones son acelerados hacia un segundo dínodo, que se encuentra a un potencial aún más positivo que el primer dínodo. Al incidir en el segundo dínodo, se extraen todavía más electrones, que se aceleran a su vez hacia un tercer dínodo. Este proceso se repite varias veces, de manera que, finalmente, se recogen más de 10^6 electrones por cada fotón que incidió en la primera superficie. Intensidades de luz extremadamente bajas se pueden transformar así es señales eléctricas medibles (recuadro 20.2).

Fila de fotodiodos[9]

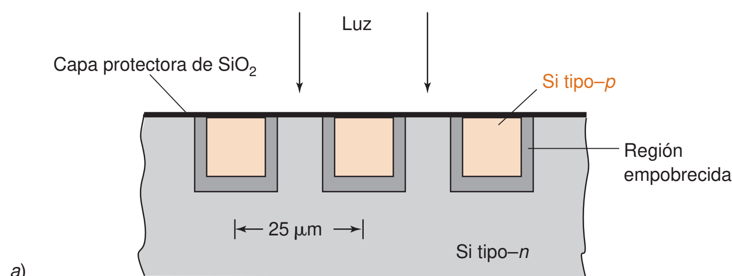
Los espectrofotómetros convencionales registran el espectro seleccionando y midiendo sucesivamente una longitud de onda a la vez. Los instrumentos más recientes registran todo el espectro de una sola vez y en una fracción de segundo. Una aplicación de este barrido rápido es la cromatografía, donde se registra el espectro completo de un compuesto, en unos segundos, a medida que emerge de la columna cromatográfica.

La clave de la espectroscopia rápida es la **fila de fotodiodos**, que se muestra en la figura 20.13 (o el detector de acoplamiento de carga que se explica más adelante). Filas de silicio de tipo–*p* sobre un sustrato de silicio tipo–*n* crean una serie de diodos de unión *pn*. Al aplicar a los diodos una polarización negativa, se liberan electrones y se crean huecos en cada unión. Así pues, en todas las uniones se produce una región empobrecida, donde hay huecos y déficit de electrones. La unión actúa como un condensador, con cargas acumuladas a ambos lados de la región empobrecida. Al principio de un ciclo de medida, cada diodo está completamente cargado.

Para refrescar ideas sobre semiconductores, ver el apartado 15.8.

Cuando incide una radiación sobre el semiconductor, se crean huecos y electrones, que migran a las regiones de carga opuesta, descargando parcialmente el condensador. Cuanto mayor radiación incide sobre cada diodo, menos carga queda al final de la medida. Cuanto más tiempo se irradia la fila de fotodiodos entre dos lecturas, más se descarga el condensador. El estado de cada condensador se determina al final del ciclo, midiendo la corriente necesaria para recargarlo.

Una fila de fotodiodos típica responde a las radiaciones visibles y UV, con una curva de respuesta semejante a la del silicio potenciado en la zona azul de la figura 20.11.



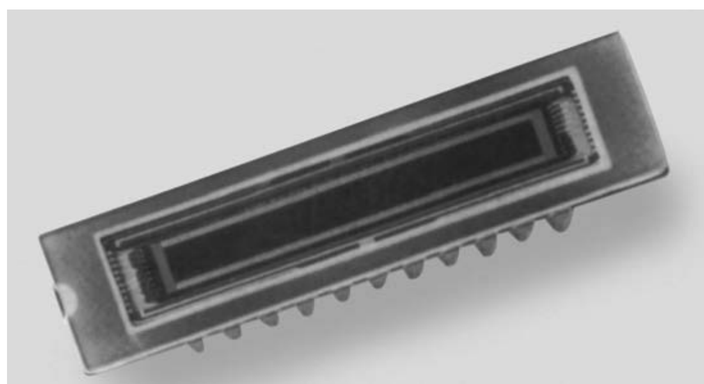


Figura 20.13 *a*) Vista transversal esquemática de una fila de fotodiodos. *b*) Fotografía de una fila de fotodiodos de 1024 elementos, cada uno de los cuales tiene una anchura de 25 µm y una altura de 2,5 mm. El rectángulo central negro es el área fotosensible. Todo el chip tiene una longitud de 5 cm. [Con autorización de Oriel Corporation, Stratford, CT.]

Un espectrofotómetro de fila de fotodiodos mide a la vez todas las longitudes de onda, permitiendo una adquisición de datos más rápida y una relación señal/ruido mayor.

En un *espectrómetro dispersivo* (figura 20.1), en un momento dado, al detector sólo llega una estrecha banda de longitudes de onda. En una *espectrofotómetro de fila de diodos* (figura 20.14) se registran simultáneamente todas las longitudes de onda, consiguiéndose así una rápida adquisición del espectro, o una mayor relación señal/ruido, o una combinación de ambas. En un espectrofotómetro de fila de fotodiodo, a través de la muestra pasa *luz blanca* con todas las longitudes de onda, como se representa en la figura 20.14. A continuación, la luz entra en un **policromador**, que dispersa la luz en las longitudes de onda que la componen, y dirige la luz a la fila de diodos. *En cada diodo incide una banda diferente de longitudes de onda,* y la resolución depende de la proximidad de los diodos y de la dispersión producida por el policromador. El espectro de la figura 21.24 del siguiente capítulo se obtuvo con un detector de fila de fotodiodos.

Las filas de fotodiodos permiten registrar los espectros más rápidamente (en ~1s) que los instrumentos dispersivos (que requieren varios minutos). Los instrumentos con fotodiodos casi no tienen partes en movimiento, y por tanto son más robustos que los instrumentos dispersivos, que deben girar la red de difracción y cambiar los filtros para registrar todo el espectro. La resolución (~0,1 nm) y la exactitud de la longitud de onda que se pueden alcanzar con un instrumento dispersivo son mejores que los de una fila de diodos (que tienen una resolución entre 0,5 y 1,5 nm). La luz parásita es menor en un ins-

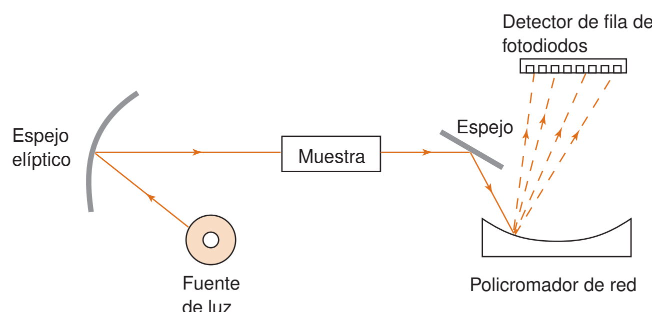


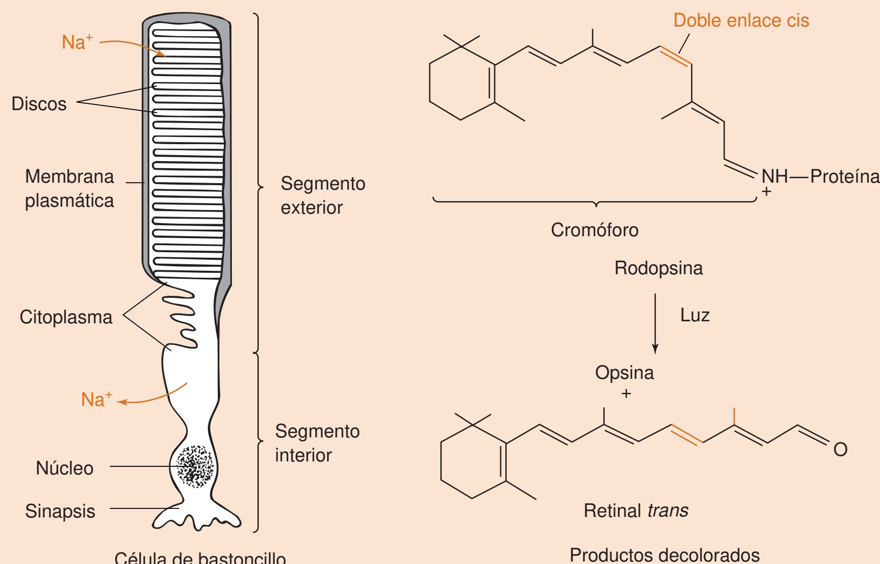
Figura 20.14 Diseño esquemático de un espectrofotómetro de fila de fotodiodos.

Recuadro 20.2 El fotorreceptor más importante

La retina del fondo del ojo contiene células fotosensibles llamadas *bastoncillos* y *conos*, que son sensibles a niveles de luz que cubren varios órdenes de magnitud. La luz que incide sobre estas células se transforma en impulsos nerviosos que son transmitidos a través del nervio óptico al cerebro. Las células bastoncillos detectan la luz más tenue, pero no pueden distinguir colores. Los conos actúan con luz intensa, y nos dan la visión del color.

En cada bastoncillo existe un apilamiento de unos 1000 *discos* que contienen la proteína sensible a la luz *rodopsina*,[8] que contiene el cromóforo 11-*cis*-retinal (procedente de la vitamina A) unido a la proteína *opsina*. Cuando la opsina absorbe luz se produce una serie de transformaciones rápidas que liberan *trans*-retinal. En ese momento, el pigmento se *decolora* (pierde color) y no puede responder a más luz hasta que el retinal vuelve a isomerizarse a su forma 11-*cis*-retinal, y se recombina con la proteína.

En la oscuridad, hay un flujo continuo de 10^9 iones Na^+ por segundo desde el segmento interior de las células de bastoncillo al segmento exterior de las mismas, a través del medio que los une. Este proceso de bombeo de iones Na^+ en la célula consume energía y usa trifosfato de adenosina (ATP) y oxígeno. Otro proceso involucra a una molécula cíclica llamada GMP, que mantiene abiertas las puertas del segmento exterior a los iones para que puedan volver a la célula. Cuando la luz se absorbe y la rodopsina se decolora, se produce una serie de reacciones que conducen a la destrucción de GMP, y al cierre de los canales por donde circulan los iones Na^+ al interior de la célula. Un único fotón reduce la corriente iónica en un 3%, que corresponde a una disminución de corriente de 3×10^7 iones por segundo. Esta *amplificación* es mayor que la de un tubo fotomultiplicador, que es uno de los fotodetectores más sensibles hechos por el hombre. La corriente iónica vuelve a su valor en la oscuridad, a medida que la proteína y el retinal se recombinan y la molécula GMP vuelve a su concentración inicial. Se necesita una gran labor de investigación para comprender por completo el proceso de la transducción de la luz en impulsos nerviosos.



trumento dispersivo que en un instrumento con fotodiodos, proporcionando al primero un mayor intervalo dinámico para medir absorbancias elevadas. La luz parásita que llega al detector en un instrumento de fila de fotodiodos no aumenta apreciablemente cuando se abre el compartimiento de muestra a la luz del laboratorio. En un instrumento dispersivo este compartimiento debe estar perfectamente cerrado durante las medidas.

Detector de acoplamiento de carga[10]

Un **detector de acoplamiento de carga** es un detector muy sensible que almacena cargas fotogeneradas en una estructura bidimensional. El detector, tal como muestra la figura 20.15a, consta de Si dopado–*p* sobre un sustrato dopado–*n*. Esta estructura se cubre con una capa aislante de SiO_2, encima de la cual se coloca un panel de electrodos conductores de Si. Cuando la región dopada–*p* absorbe luz, pasa un electrón a la banda de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia. El electrón es atraído a la región que se encuentra debajo del electrodo positivo, donde se almacena. El hueco migra al sustrato dopado–*n*,

Las cámaras de televisión muy sensibles utilizan detectores de acoplamiento de carga para registrar la imagen de vídeo.

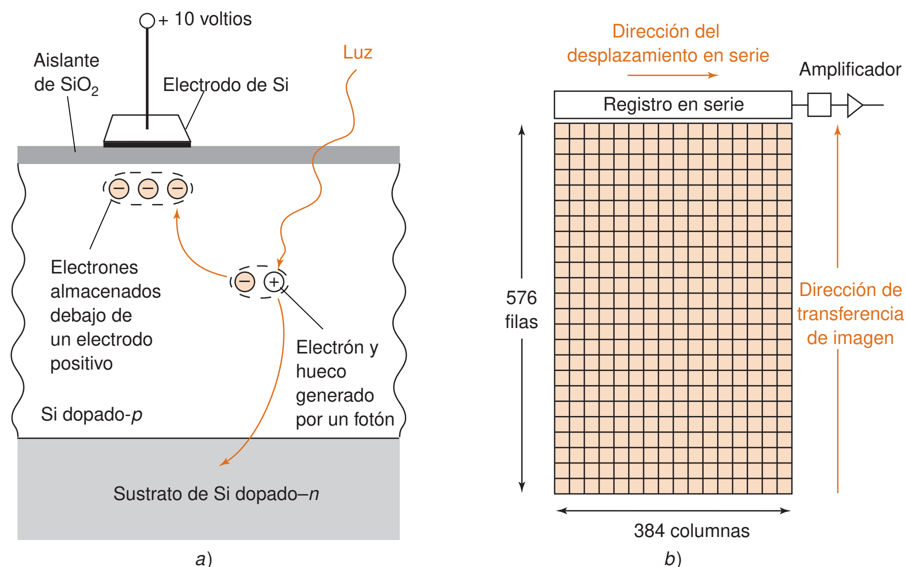


Figura 20.15 Representación esquemática de un detector de acoplamiento de carga. *a*) Vista de una sección transversal, donde se ve la generación de carga, y su almacenamiento en cada pixel. *b*) Vista desde arriba, donde se aprecia la naturaleza bidimensional de una estructura concreta. Una estructura real tiene aproximadamente el tamaño de un sello postal.

donde se combina con un electrón. Cada electrodo puede acumular 10^5 electrones, antes que los electrones se desborden hacia elementos adyacentes.

Los electrones de varios píxeles adyacentes se pueden combinar para crear un único elemento de «imagen» más grande. Este proceso, llamado acumulación (*binning*), aumenta la sensibilidad del detector a expensas de la resolución.

El detector de acoplamiento de carga es una estructura bidimensional, como se muestra en la figura 20.15b. Después de un tiempo de observación deseado, los electrones acumulados en cada *pixel* (elementos de «imagen») de la última fila, pasan al registro en serie de la parte superior, y a continuación cada pixel se va trasladando sucesivamente a la derecha, donde se lee la carga almacenada. A continuación sube la siguiente fila y también se lee, repitiéndose la secuencia hasta que se lee toda la estructura. La transferencia de cargas almacenadas se realiza mediante un entramado de electrodos, considerablemente más complejo que el que se indica en la figura 20.15a. La transferencia de carga de un pixel al siguiente es muy eficiente, con una pérdida de aproximadamente 5 electrones por cada millón de electrones.

La mínima señal de luz visible detectable, como se ve en la tabla 20.2, es de 17 fotones/segundo. La sensibilidad de estos detectores se debe a su elevado *rendimiento cuántico* (electrones generados por cada fotón incidente), el pequeño fondo de ruido eléctrico (electrones libres generados térmicamente), y el bajo ruido vinculado a la lectura. En la figura 20.16 se comparan los espectros registrados en las mismas condiciones por un tubo fotomultiplicador y un detector de acoplamiento de carga. Aunque un fotomultiplicador es muy sensible, el de acoplamiento de carga es aún mejor.

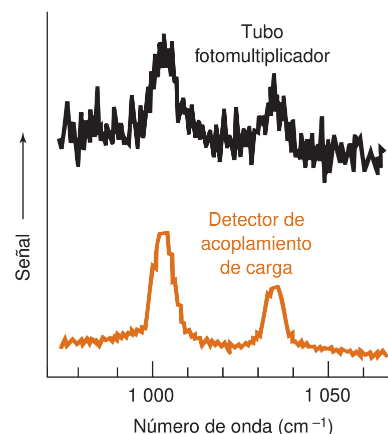


Figura 20.16 Comparación de los espectros registrados en 5 minutos por un tubo fotomultiplicador y un detector de acoplamiento de carga. [Tomado de P. M. EPPERSON, J. V. SWEEDLER, R. B. BILHORN, G. R. SIMS y M. B. DENTON, «Applications of Charge Transfer Devices in Spectroscopy», *Anal. Chem.*, **1988**, *60*, 327A.]

Tabla 20.2 Señal mínima detectable (fotones/s/elemento detector) de detectores UV-vis

Tiempo de adquisición de señal (s)	Fila de fotodiodos		Tubo fotomultiplicador		Detector de acoplamiento de carga	
	Ultravioleta	Visible	Ultravioleta	Visible	Ultravioleta	Visible
1	6 000	3 300	30	122	31	17
10	671	363	6,3	26	3,1	1,7
100	112	62	1,8	7,3	0,3	0,2

FUENTE: R. B. BILHORN, J. V. SWEEDLER, P. M. EPPERSON y M. B. DENTON, «Charge Transfer Device Detectors for Analytical Optical Spectroscopy», *Appl. Spectros.,* **1987**, *41*, 1114.

Detectores de IR

Los detectores de radiaciones visible y UV se basan en que los fotones incidentes arrancan electrones de una superficie fotosensible, o hacen pasar electrones de la banda de valencia del Si a su banda de conducción. Los fotones de IR no tienen suficiente energía para generar una señal en ninguno de estos dos tipos de detectores. Por consiguiente, para la detección de IR se utilizan otras clases de dispositivos.

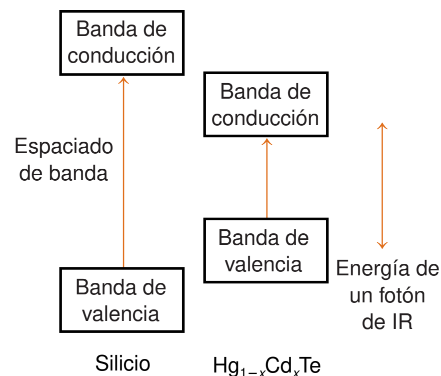
Un **termopar** es una unión entre dos conductores eléctricos distintos. Los electrones tienen menor energía libre en uno de los conductores, de modo que pasan de uno a otro hasta que la pequeña diferencia de voltaje que resulta impide que continúen pasando. El potencial de unión depende de la temperatura, porque los electrones pueden volver al conductor de mayor energía si aumenta la temperatura. Si se ennegrece un termopar para que absorba la radiación, su temperatura (y por tanto, su voltaje) se hace sensible a la radiación. Una sensibilidad típica es de 6 V por vatio de radiación absorbida.

Un **material ferroeléctrico**, como por ejemplo el sulfato de triglicina deuterada, tiene una polarización eléctrica permanente, porque sus moléculas están alineadas en el cristal. Una cara del cristal está cargada positivamente, y la opuesta negativamente. La polarización depende de la temperatura, y esta variación con la temperatura se llama *efecto piroeléctrico.* Cuando el cristal absorbe radiación IR, varía su temperatura y polarización. Esta variación es la señal que da un detector piroeléctrico. El detector de sulfato de triglicina deuterada se utiliza, por lo general, en espectrómetros con transformada de Fourier, que se explica más adelante en este capítulo.

En un *material ferroeléctrico* los momentos dipolares de las moléculas permanecen alineados en ausencia de un campo externo. Este alineamiento confiere al material una polarización eléctrica permanente.

Un **detector fotoconductor** es un semiconductor cuya conductividad eléctrica aumenta cuando la radiación IR excita directamente electrones de la banda de valencia a la de conducción. Los **detectores fotovoltaicos** contienen uniones de semiconductor *p-n,* a través de la cual existe un campo eléctrico. La absorción de radiación IR crea más electrones y huecos, que son atraídos a lados opuestos de la unión, y se modifica el voltaje a través de la unión. La variación de voltaje es la señal del detector. El telururo de mercurio y cadmio ($Hg_{1-x}Cd_xTe$, $0 < x < 1$) es un material detector, cuya sensibilidad a diferentes longitudes de onda de radiación está afectada por el coeficiente estequiométrico, x. Frecuentemente los detectores fotoconductores y fotovoltaicos se enfrían a la temperatura del nitrógeno líquido, para reducir el ruido eléctrico térmico en más de un orden de magnitud.

La radiación IR no tiene suficiente energía para hacer pasar los electrones de la banda de valencia del silicio a la banda de conducción. Los semiconductores usados como detectores de IR tienen espaciados de banda más pequeños que el Si.



20.4 Optodos

Un *optodo* es un sensor químico basado en una *fibra óptica*. Para comprender cómo actúan los optodos, conviene conocer algo el fenómeno de la refracción de la luz.

Refracción

La velocidad de la luz en un medio de **índice de refracción** n es c/n, donde c es la velocidad de la luz en vacío; es decir, en el vacío $n = 1$. El índice de refracción se mide normalmente a 20 ºC a la longitud de onda de la raya D del Na ($\lambda = 589{,}3$ nm). La frecuencia de la luz (ν) dentro del medio no varía de su frecuencia en el vacío. Puesto que la velocidad

Índice de refracción medido con la raya D del sodio:

Vacío	1
Aire (0°, 1 bar)	1,000 29
Agua	1,33
Sílice fundida	1,46
Benceno	1,50
Bromo	1,66
Yodo	3,34

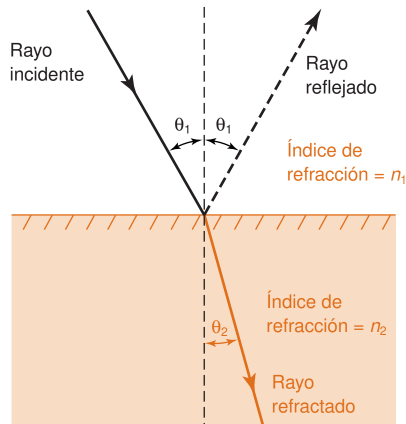


Figura 20.17 Ilustración de ley de Snell: n_1 sen $\theta_1 = n_2$ sen θ_2. Cuando la luz pasa del aire a cualquier otro medio, cuanto mayor es el índice de refracción del medio, menor es θ_2.

de la luz (c/n) dentro del medio disminuye respecto de la del vacío, la longitud de onda disminuye de forma que $\lambda\nu = c/n$.

Cuando se refleja la luz, el ángulo de reflexión es igual al ángulo de incidencia (figura 20.17). Cuando la luz pasa de un medio a otro, la dirección del haz se modifica (lámina de color 19). Esta desviación, llamada **refracción**, viene descrita por la **ley de Snell**:

Ley de Snell: $$n_1 \text{ sen } \theta_1 = n_2 \text{ sen } \theta_2 \qquad \textbf{(20.7)}$$

donde n_1 y n_2 son los índices de refracción de los dos medios y θ_1 y θ_2 los ángulos definidos en la figura 20.17.

Ejemplo Refracción de la luz por el agua

Supongamos que la luz visible incide en el agua (medio 2) procedente del aire (medio 1) con un ángulo de 45º (θ_1 de la figura 20.17). ¿A qué ángulo θ_2 pasará la luz a través del agua?

SOLUCIÓN El índice de refracción del aire es próximo a 1 y el del agua 1,33. Usando la ley de Snell resulta

$$(1{,}00)(\text{sen } 45°) = (1{,}33)(\text{sen } \theta_2) \quad \Rightarrow \quad \theta_2 = 32°$$

¿Cuál es θ_2 si el rayo incidente es perpendicular a la superficie, es decir, si θ_1 es 0º?

$$(1{,}00)(\text{sen } 0°) = (1{,}33)(\text{sen } \theta_2) \quad \Rightarrow \quad \theta_2 = 0°$$

Un rayo perpendicular no se refracta.

Fibras ópticas

Las **fibras ópticas** flexibles se utilizan para transmitir luz de un lugar a otro, mediante un fenómeno de reflexión interna total. Las fibras ópticas están reemplazando a los alambres eléctricos en las comunicaciones telefónicas. Están libres de ruido eléctrico, transmiten datos a mayor velocidad y procesan más señales que los cables metálicos. Las fibras ópticas pueden transmitir una señal óptica desde el interior de un reactor químico hasta un espectrofotómetro, manteniendo así el proceso bajo control.

Una fibra óptica flexible tiene un alto índice de refracción, y consta de un núcleo transparente encerrado en una envoltura transparente, de menor índice de refracción, como se muestra en la figura 20.18a. La envoltura está recubierta con una camisa exterior de plástico que la protege. El núcleo y la envoltura pueden ser de vidrio o de un polímero.

Consideremos el rayo de luz que incide sobre la pared del núcleo en la figura 20.18b con un ángulo de incidencia θ_i. Parte del rayo se refleja dentro del núcleo, y parte puede transmitirse dentro de la envoltura con un ángulo de refracción θ_r (lámina en color 20). Si

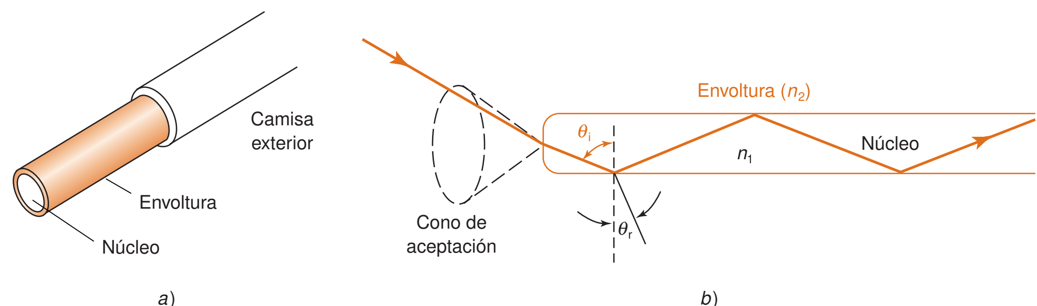


Figura 20.18 *a*) Construcción de una fibra óptica. *b*) Principio de funcionamiento. Todo rayo de luz que entra dentro del cono de aceptación se reflejará totalmente en la pared de la fibra.

el índice de refracción del núcleo es n_1 y el índice de la envoltura es n_2, por la ley de Snell (ecuación 20.7) se cumple

$$n_1 \text{ sen } \theta_i = n_2 \text{ sen } \theta_r \quad \Rightarrow \quad \text{sen } \theta_r = \frac{n_1}{n_2} \text{ sen } \theta_i \qquad (20.8)$$

Si (n_1/n_2)sen θ_i es mayor de 1, no se transmite luz en la envoltura, porque sen θ_r no puede ser mayor de 1. En ese caso decimos que θ_i supera el *ángulo crítico* de la reflexión total interna. *Si $n_1/n_2 > 1$, hay un intervalo de ángulos θ_i para el que prácticamente toda la luz se refleja en las paredes del núcleo, sin entrar nada dentro de la envoltura.* Todos los rayos que entran por un extremo de la fibra dentro de un cierto cono de aceptación emergen por el otro extremo sin apenas pérdida.

La luz que pasa de una región de alto índice de refracción (n_1) a una región de bajo índice de refracción (n_2) se refleja totalmente, si el ángulo de incidencia supera el ángulo crítico, dado por la ecuación sen $\theta_{\text{crítico}} = n_2/n_1$.

Optodos

Se pueden fabricar sensores ópticos para analitos específicos colocando una capa sensible químicamente en el extremo de la fibra. Un sensor basado en una fibra óptica se denomina **optodo** (u optrodo), derivado de las palabras «óptico» y «electrodo». Por ejemplo, al principio del capítulo 10 se mostró un optodo con un colorante fluorescente en su punta para medir el pH dentro de una célula viva. Otros optodos responden a analitos tales como sulfitos en alimentos u óxido nítrico en células.[11]

Los residuos explosivos en bases militares abandonadas presentan riesgos sanitarios para las personas aun a concentraciones de partes por billón. Ensayos *in situ* pueden definir el grado de contaminación de un lugar, o controlar el proceso de su descontaminación. Un método barato para medir *in situ* explosivos, como el trinitrotolueno (TNT), se muestra en la figura 20.19.[12] Con ese objeto, se utiliza una fibra óptica a cuyo extremo se han fijado por enlace covalente anticuerpos de TNT. La fibra se expone a una muestra de agua subterránea desconocida a la que se le añade TNT marcado con una «etiqueta» fluorescente. Si no hay TNT en el agua, todos los anticuerpos se unirán al TNT marcado con la etiqueta fluorescente. Se envía luz láser a la fibra, y la emisión fluorescente producida vuelve al detector a través de la fibra. Si existe TNT en el agua, éste compite con los puntos ocupados por el anticuerpo de TNT marcado que hay en la fibra. Cuanto más TNT hay en la muestra, menos fluorescencia se observa en el detector. El límite de detección de este método es de 5 μg/L (5 ppb), y un análisis tarda 20 minutos. El análisis cromatográfico en un laboratorio necesita 30 días de trabajo para obtener resultados, y cuesta 20 veces más que el análisis con fibra óptica.

El extremo de un optodo de oxígeno, como el que se muestra en la lámina en color 21, está recubierto de un compuesto de Ru(II), retenido en una capa de plástico. La luminiscencia del Ru(II) se *amortigua* (disminuye) por O_2, como se explica en el apartado 19.6. El optodo se puede introducir dentro de una muestra de hasta de 100 fL, colocada en el portamuestras de un microscopio. El grado de amortiguamiento es un indicador de la concentración de O_2 en la muestra. El límite de detección es de 10 amol de O_2. Incorporando el enzima glucosidasa (ecuación 17.10) en el extremo del optodo, el dispositivo se convierte en un sensor de glucosa, con un límite de detección de 1 fmol de glucosa.[13] Un optodo diseñado para medir la demanda bioquímica de oxígeno (BOD) (recuadro 16.1) emplea células de levadura, inmovilizadas en una membrana, que consumen O_2, y cuyo consumo se mide a través de la luminiscencia del Ru(II).[14]

Cuestión ¿Cuántas moléculas hay en 10 amol (atomoles)?

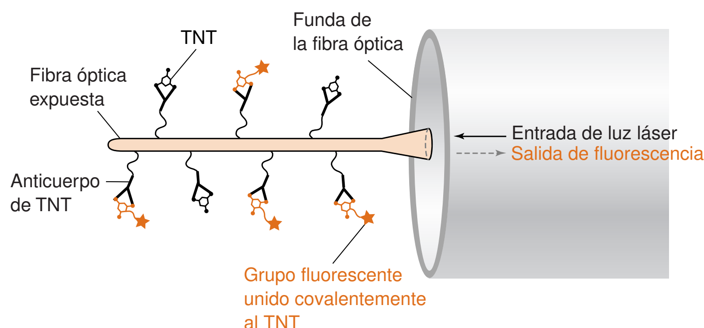


Figura 20.19 Fundamento de un biosensor de fibra óptica para detectar residuos de explosivos.[12]

Reflectancia total atenuada

La figura 20.18 ilustra la reflexión interna total de un rayo de luz que va rebotando en uno y otro sentido, a medida que se propaga a lo largo de una fibra óptica. Este mismo comportamiento se observa en una capa horizontal de material, cuyo índice de refracción (n_1) es mayor que el índice de refracción del medio que le rodea (n_2). Una capa plana en la que se refleja totalmente la luz se denomina **guía de onda**. Veamos cómo se puede fabricar un sensor químico, colocando por reacción química una capa sensible sobre una guía de onda.

Cuando la onda de luz de la figura 20.18 choca contra la pared, el rayo se refleja totalmente si θ_i supera el ángulo crítico, dado por la ecuación sen $\theta_{crítico} = n_2/n_1$. Aun cuando la luz se refleja totalmente, el campo eléctrico de la luz penetra algo en la envoltura. La figura 20.20 muestra que cuando el campo eléctrico oscilante se encuentra con una interfase reflectora, el campo decae exponencialmente dentro de la envoltura. La parte de la luz que penetra en la pared de la fibra óptica o guía de onda se llama *onda evanescente*.

Evanescente significa «que desaparece» o «que se difumina». La luz «se sale» de la guía de onda, pero se desvanece a muy poca distancia.

El campo eléctrico (E) de la onda evanescente que aparece en la figura 20.22 viene dado por

$$E = E_0 e^{-x/d_p} \qquad \left(d_p = \frac{\lambda/n_1}{2\pi\sqrt{\mathrm{sen}^2\theta_i - (n_2/n_1)^2}} \right) \qquad \textbf{(20.9)}$$

donde E_0 es el valor del campo en la interfase reflectora, x es la distancia dentro de la envoltura y λ es la longitud de onda de la luz en el vacío. La distancia d_p, llamada *profundidad de penetración*, es el intervalo a lo largo del cual el campo evanescente disminuye a (1/e) de su valor en la interfase. Consideremos una guía de onda de $n_1 = 1{,}70$ y $n_2 = 1{,}45$, con un ángulo crítico de 58,5º. Si incide luz de longitud de onda 590 nm con un ángulo de incidencia de 70º, la profundidad de penetración son 140 nm. Esta penetración es suficiente para que la luz interaccione con muchas capas de moléculas grandes, como las proteínas, cuyas dimensiones son del orden de 10 nm.

La figura 20.21 muestra un sensor químico basado en la **reflectancia total atenuada** de la luz que pasa a través de una guía de onda recubierta.[15] «Atenuada» significa «disminuida». La señal en este experimento disminuye debido a la presencia del analito. Una luz láser de longitud de onda 590 nm pasa a través de la guía de onda plana, de izquierda a derecha, con reflexión interna total en ambas superficies. En la superficie superior hay una fina capa de vidrio poroso, de bajo índice de refracción, impregnado con un indicador de ion metálico, naranja de xilenol (tabla 13.3). Si el fluido que se estudia contiene Pb^{2+}, el ion metálico reacciona con el indicador aumentando mucho la absorbancia. En este caso, cada vez que el rayo de luz rebota en la superficie superior de la guía de onda, parte de la onda evanescente es *absorbida* por el complejo Pb^{2+}-naranja de xilenol y menos luz se refleja. La irradiancia de la luz que emerge del sensor disminuye cuando hay Pb^{2+}. El límite de detección del Pb(II) 50 nM.

Un método relacionado, que se llama de *resonancia de plasmón superficial,* es un sistema sensible para estudiar la unión de biomoléculas a receptores anclados sobre una capa de oro de 0,5 nm de espesor.[16] Las medidas están basadas en los cambios de reflectividad que tienen lugar cuando determinadas moléculas se unen a dichas superficies.

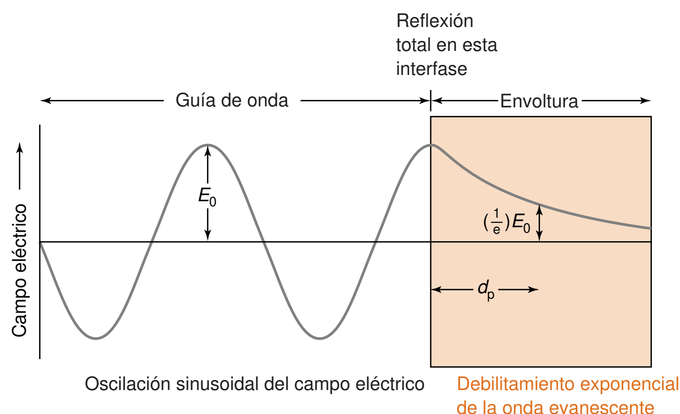


Figura 20.20 Comportamiento de una onda electromagnética cuando choca contra una superficie en la que se refleja totalmente. El campo penetra la barrera reflectora y decae exponencialmente.

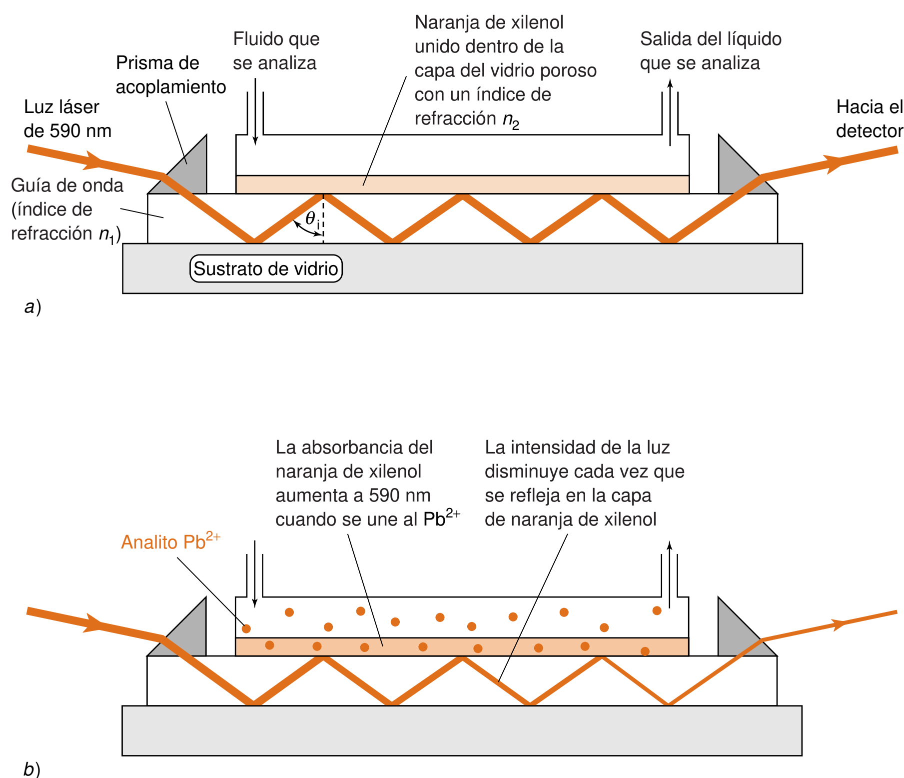


Figura 20.21 *a*) Dispositivo para medir Pb^{2+} mediante reflexión total atenuada. *b*) Cuando el analito Pb^{2+} se une al naranja de xilenol aumenta la absorbancia de la capa de vidrio poroso. La luz que pasa por la guía de onda queda atenuada (disminuida) por absorción de la onda evanescente en la capa de vidrio poroso. *c*) Curva de calibrado. [Tomado de L. YANG y S. S. SAAVEDRA, «Chemical Sensing Using Sol–Gel Derived Planar Waveguides and Indicator Phases», *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 1307.]

20.5 Espectroscopia de infrarrojos con trasformada de Fourier[17]

Hemos visto que una fila de fotodiodos o un detector de acoplamiento de carga pueden medir todo el espectro de una sola vez. El espectro se descompone en las longitudes de onda que lo componen, y cada banda de longitudes de onda se dirige a un detector elemental. En la región de infrarrojos, el método más adecuado para observar todo el espectro a la vez es mediante la *espectroscopia con transformada de Fourier.*

Análisis de Fourier

El **análisis de Fourier** es un procedimiento mediante el cual una curva se descompone en una suma de términos con senos y cosenos, llamada *serie de Fourier.* Para analizar la curva de la figura 20.22, que comprende el intervalo desde $x_1 = 0$ a $x_2 = 10$, la serie de Fourier tiene la siguiente forma:

Serie de Fourier:
$$y = a_0\,\text{sen}(0\omega x) + b_0\cos(0\omega x) + a_1\,\text{sen}(1\omega x) + b_1\cos(1\omega x) + a_2\,\text{sen}(2\omega x) + b_2\cos(2\omega x) + \cdots = \sum_{n=0}^{\infty}[a_n\,\text{sen}(n\omega x) + b_n\cos(n\omega x)] \quad \textbf{(20.10)}$$

donde

$$\omega = \frac{2\pi}{x_2 - x_1} = \frac{2\pi}{10 - 0} = \frac{\pi}{5} \quad \textbf{(20.11)}$$

La ecuación 20.10 dice que el valor de *y*, para cualquier valor de *x,* se puede expresar como una suma infinita de ondas seno y coseno. Los términos sucesivos corresponden a ondas seno y coseno de frecuencia cada vez mayor.

La figura 20.23 muestra que al aumentar el número de ondas seno y coseno, de tres, a cinco o a nueve, se va consiguiendo una mejor aproximación a la curva de la figura 20.22. Los coeficientes a_n y b_n necesarios para construir las curvas de la figura 20.23 aparecen en la tabla 20.3.

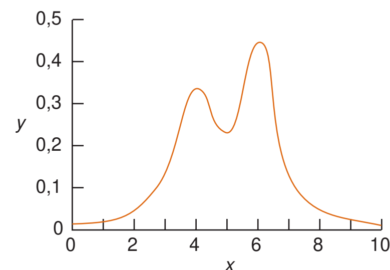


Figura 20.22 Curva que se puede descomponer en sumas de términos senos y coseno mediante análisis de Fourier.

Tabla 20.3 Coeficientes de Fourier de la figura 20.3

n	a_n	b_n
0	0	0,136 912
1	−0,006 906	−0,160 994
2	0,015 185	0,037 705
3	−0,014 397	0,024 718
4	0,007 860	−0,043 718
5	0,000 089	0,034 864
6	−0,004 813	−0,018 858
7	0,006 059	0,004 580
8	−0,004 399	0,003 019

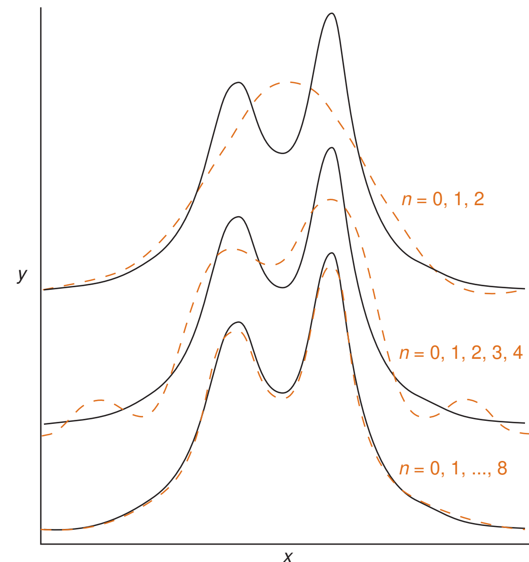


Figura 20.23 Reconstrucción de la serie Fourier de la curva de la figura 20.22. La línea continua es la curva original, y las curvas a trazos se han obtenido utilizando la serie de la ecuación 20.10, para $n = 0$ hasta $n = 2{,}4$ u 8. Los coeficientes a_n y b_n figuran en la tabla 20.3.

Albert Michelson diseñó el interferómetro por el año 1880, y llevó a cabo el experimento Michelson-Morley en 1887, con el que demostró que la velocidad de la luz es independiente del movimiento de la fuente y del observador. Este experimento crucial llevó a Einstein a la teoría de la relatividad. Michelson también utilizó el interferómetro para crear el precursor del patrón actual de longitud, basado en la longitud de onda de la luz. Recibió el premio Nobel en 1907 «por sus instrumentos ópticos de precisión y sus investigaciones espectroscópicas y metrológicas realizadas con su ayuda».

Interferometría

El elemento central de un espectrofotómetro de infrarrojos con transformada de Fourier es el **interferómetro**, que se muestra en la figura 20.24. La radiación procedente de la fuente incide en un *cortador de haz*, que transmite parte de luz y refleja otra parte. (En realidad, los espectrómetros con transformada de Fourier utilizan una fuente continua de radiación de infrarrojos, no una fuente monocromática.) Por simplicidad, supongamos que el cortador refleja la mitad de la luz y transmite la otra mitad. Cuando la luz incide en el cortador en el punto O, parte de ella se refleja hacia un espejo estacionario, que se encuentra a una distancia OS, y parte se transmite en dirección a un espejo móvil, que se encuentra a una distancia OM. Los rayos reflejados por los espejos vuelven a chocar con el cortador, donde la mitad de cada rayo se refleja y la otra mitad se transmite. Un rayo recombinado se propaga en la dirección del detector, y el otro vuelve hacia la fuente.

En general, los recorridos OM y OS no son iguales, de manera que las dos ondas que llegan al detector no están en fase. Si las dos ondas están en fase, se interfieren constructivamente para dar una onda de una amplitud doble, como aparece en la figura 20.7. Si las ondas están desfasadas media longitud de onda (180°), se interfieren destructivamente, y se anulan. Si la diferencia de fases es intermedia, se cancelan en parte.

La diferencia de caminos recorridos por las dos ondas en el interferómetro de la figura 20.24 es igual a 2(OM − OS). Esta diferencia se llama *retardo,* δ. Se da una interferencia constructiva cuando δ es igual a un múltiplo entero de la longitud de onda (λ) de la luz. Y se da un mínimo cuando δ es igual a un múltiplo impar de la semilongitud de onda (λ/2) de la luz. Si el espejo M se aleja del cortador a una velocidad constante, la luz que llega al detector pasa por una serie de máximos y mínimos, a medida que se alternan las interferencias constructivas y destructivas.

Una representación de la intensidad de la luz de salida en función del retardo, δ, se llama **interferograma**. Si la luz que procede de la fuente es monocromática, el interferograma es simplemente una onda coseno.

$$I(\delta) = \mathrm{B}(\tilde{\nu}) \cos\left(\frac{2\pi\delta}{\lambda}\right) = B(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) \qquad \textbf{(20.12)}$$

donde $I(\delta)$ es la intensidad de la luz que llega al detector y $\tilde{\nu}$ es el número de onda (= 1/λ) de la luz. Ya se ve que I es una función del retardo, δ. $B(\tilde{\nu})$ es una constante, que da cuenta de la intensidad de la fuente de la luz, la eficacia del cortador (que nunca refleja y transmite exactamente un 50% de luz), y la respuesta del detector. Todos estos factores dependen de $\tilde{\nu}$. En el caso de luz monocromática, sólo hay un valor de $\tilde{\nu}$.

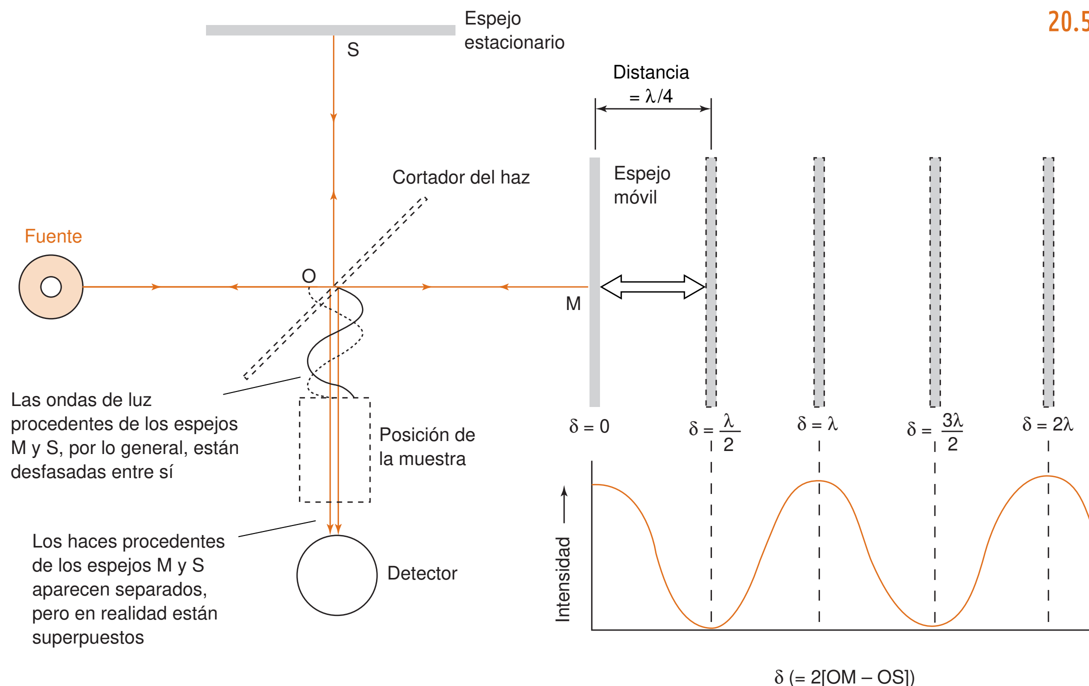


Figura 20.24 Diagrama esquemático del interferómetro de Michelson. Se muestra la respuesta del detector en función del retardo (= 2[OM − OS]), para el caso de una radiación incidente monocromática de longitud de onda λ.

La figura 20.25a muestra el interferograma producido por una radiación monocromática de $\widetilde{\nu}_0 = 2\ \text{cm}^{-1}$. La longitud de onda (distancia repetida) del interferograma, como se puede ver en la figura, es $\lambda = 0{,}5$ cm, que es igual a $1/\widetilde{\nu}_0 = 1/(2\ \text{cm}^{-1})$. La figura 20.25b muestra el interferograma que resulta de una fuente con dos ondas monocromáticas ($\widetilde{\nu}_0 = 2$ y $\widetilde{\nu}_0 = 8\ \text{cm}^{-1}$), de intensidades relativas 1:1. El interferograma contiene una oscilación de onda corta $\left(\lambda = \frac{1}{8}\text{cm}\right)$, superpuesta a una oscilación de onda larga $\left(\lambda = \frac{1}{2}\ \text{cm}\right)$. El interferograma en este caso es la suma de dos términos.

$$I(\delta) = B_1 \cos(2\pi\widetilde{\nu}_1\delta) + B_2 \cos(2\pi\widetilde{\nu}_2\delta) \qquad \textbf{(20.13)}$$

donde $B_1 = 1$, $\widetilde{\nu}_1 = 2\ \text{cm}^{-1}$, $B_2 = 1$ y $\widetilde{\nu}_2 = 8\ \text{cm}^{-1}$.

El análisis de Fourier del interferograma reconstruye el espectro, a partir del cual surge el interferograma. *El espectro es la transformada de Fourier del interferograma.*

El análisis de Fourier es una forma de descomponer una curva en sus componentes de longitudes de onda. El análisis de Fourier del interferograma de la figura 20.25a lleva al resultado (trivial) de que el interferograma consta de una función con una única longitud de onda, de $\lambda = \frac{1}{2}$ cm. El análisis de Fourier de la figura 20.25b concluye en algo más interesante: que el interferograma está compuesto de dos longitudes de onda $\left(\lambda = \frac{1}{2}\right.$ y $\left.\lambda = \frac{1}{8}\ \text{cm}\right)$, con contribuciones relativas 1:1. Se dice que el espectro es la *transformada de Fourier* del interferograma.

El interferograma de la figura 20.25c es un caso menos trivial, en el que el espectro consta de un paquete de longitudes de onda centradas alrededor de $\widetilde{\nu}_0 = 4\ \text{cm}^{-1}$. El interferograma es la suma de las contribuciones de todas las longitudes de onda de la fuente. La transformada de Fourier del interferograma de la figura 20.25c es ciertamente el tercer espectro de la figura 20.25c. Es decir, la descomposición del interferograma en las longitudes de onda que lo componen da el paquete de longitudes de onda centradas alrededor de $\widetilde{\nu}_0 = 4\ \text{cm}^{-1}$. *El análisis de Fourier del interferograma permite obtener las intensidades de las longitudes de onda que lo componen.*

El interferograma de la figura 20.25d se obtiene a partir de dos paquetes de longitudes de onda del espectro de la izquierda. La transformada de Fourier de este interferograma origina el espectro de la izquierda.

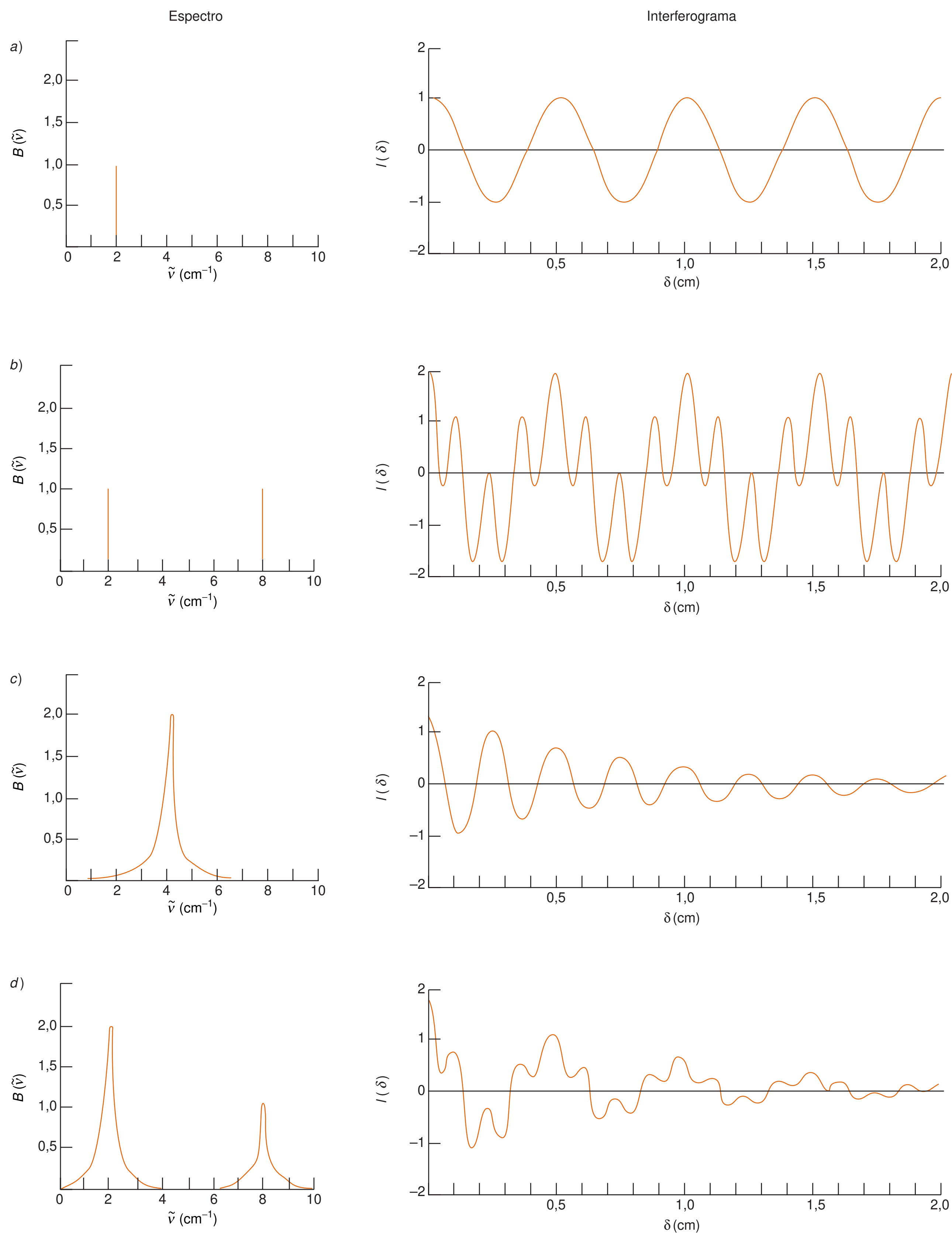


Figura 20.25 Interferogramas producidos por diferentes espectros.

Espectroscopia con transformada de Fourier

En un espectrómetro de transformada de Fourier la muestra se coloca, de ordinario, entre el interferómetro y el detector, como se muestra en la figura 20.24 y 20.26. Como la muestra absorbe ciertas longitudes de onda de luz, *el interferograma contiene el espectro de la fuente menos el espectro de la muestra.* Ante todo, se registra el interferograma de la disolución de una muestra de referencia, y se transforma en su espectro. A continuación se registra el interferograma de una muestra en el mismo disolvente y cubeta, y se transforma en su espectro. El cociente entre el segundo y el primer espectro es el espectro de transmisión de infrarrojos de la muestra (figura 20.27). El cociente de los dos espectros equivale a calcular P/P_0 para hallar la transmitancia. P_0 es la irradiancia recibida en el detector después de atravesar la referencia, y P es la irradiancia recibida después de pasar por la muestra.

El interferograma disminuye en intensidad a las longitudes de onda que absorbe la muestra.

El interferograma no se registra de forma continua, sino a intervalos discretos. Cuanto mayor es el número de datos, más tiempo y memoria se consumen en el cálculo de la transformada de Fourier. La *resolución* del espectro (capacidad para distinguir dos picos próximos), es aproximadamente igual a $(1/\Delta)\ cm^{-1}$, en donde Δ es el retardo máximo. Si el desplazamiento del espejo es de ± 2 cm, el retardo en el detector es de ± 4 cm, y la resolución de $1/(4\ cm) = 0{,}25\ cm^{-1}$.

Resolución $\approx 1/\Delta\ cm^{-1}$
Δ = retardo máximo

El intervalo de longitudes de onda del espectro está determinado por la forma como se registra el interferograma. Cuanto más juntos están los datos que se registran, mayor puede ser el intervalo de longitudes de onda del espectro. Para cubrir un intervalo de $\Delta\tilde{\nu}$ números de onda, es preciso que se obtenga el interferograma con un intervalo de $\delta = 1/(2\Delta\tilde{\nu})$. Si $\Delta\tilde{\nu}$ es igual a $4000\ cm^{-1}$, se debe medir a intervalos de $\delta = 1/(2 \cdot 4000\ cm^{-1}) = 1{,}25 \times 10^{-4}\ cm = 1{,}25\ \mu m$. Este intervalo entre dato y dato corresponde a un desplazamiento del espejo de $0{,}625\ \mu m$. Por cada centímetro de desplazamiento del espejo, se deben recoger $1{,}6 \times 10^4$ puntos. Si el espejo se desplaza a una velocidad de 2 mm por segundo, la velocidad de recogida de datos debería ser de 3200 puntos por segundo.

Para un intervalo espectral de $\Delta\tilde{\nu}\ cm^{-1}$, se deben tomar puntos a intervalos de retardo de $1/(2\ \Delta\tilde{\nu})$.

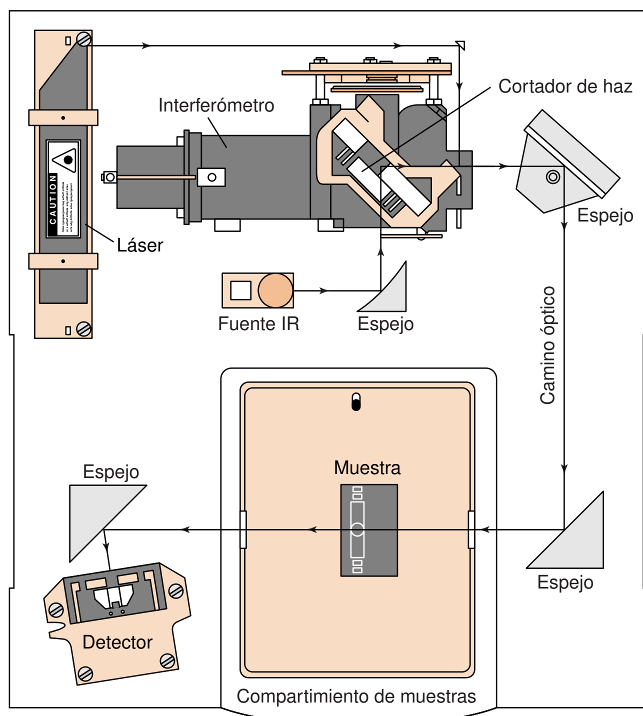


Figura 20.26 Esquema de un espectrómetro de IR con transformada de Fourier. [Con autorización de Nicolet, Madison, WI.]

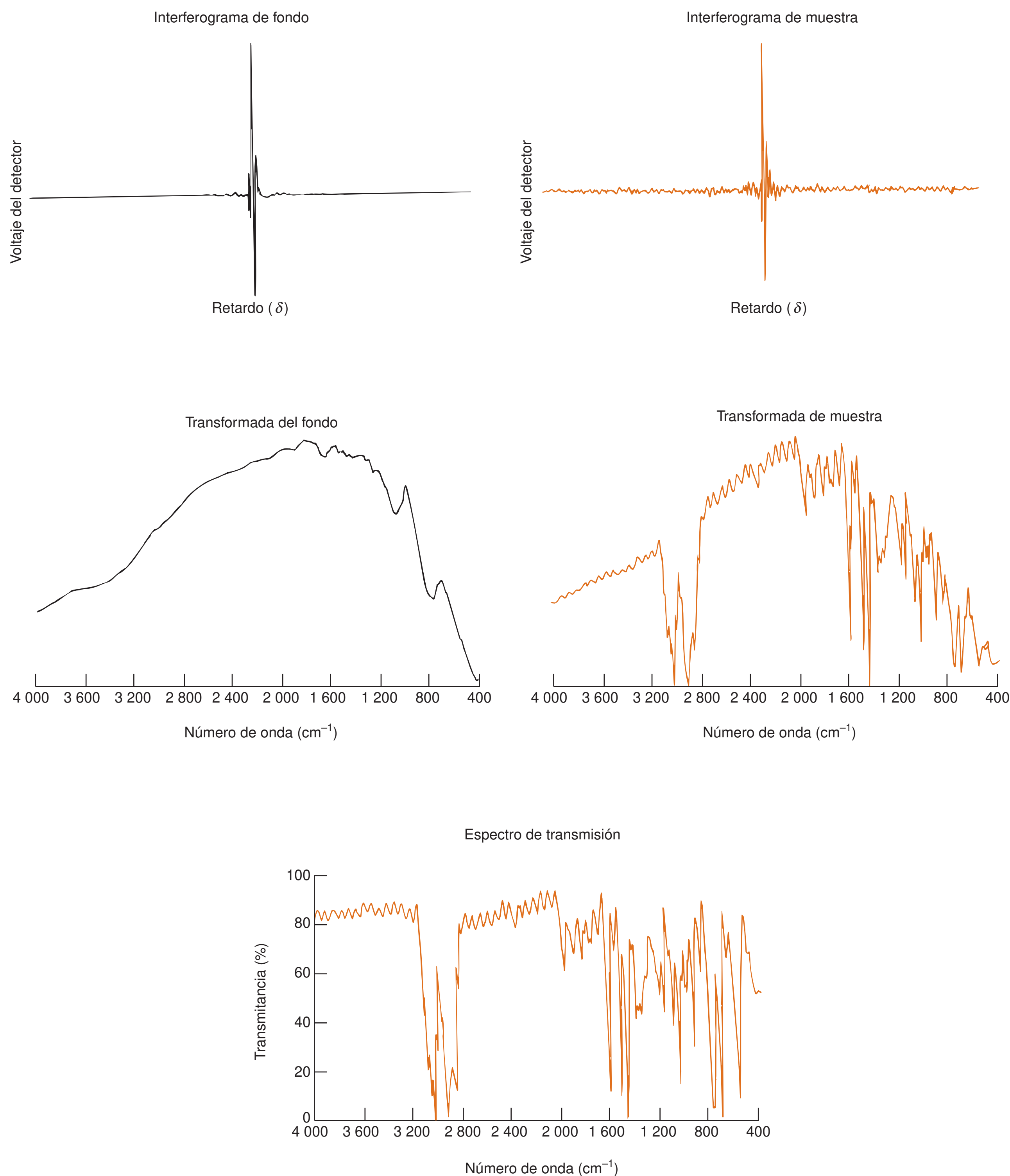


Figura 20.27 Espectro de infrarrojos por transformada de Fourier de una película de poliestireno. La transformada de Fourier del interferograma del fondo da un espectro determinado por la intensidad de la fuente, la eficacia del cortador, la respuesta del detector y la absorción por trazas de H_2O y CO_2 de la atmósfera. El compartimiento de la muestra se purga con N_2 seco para reducir los niveles de H_2O y CO_2. La transformada del interferograma de la muestra es una medida de todos los factores instrumentales, más la absorción de la muestra. Para obtener el espectro de transmisión se divide la transformada de la muestra por la transformada del fondo. Cada interferograma equivale a una media de 32 barridos con un total de 4096 datos y una resolución de 4 cm^{-1}. La velocidad del espejo es de 0,693 cm/s. ([Con autorización de M. P. Nadler, Michelson Laboratory, China Lake, CA.]

La fuente, el cortador y el detector limitan el intervalo útil de longitudes de onda. Está claro que el instrumento no puede responder a una longitud de onda que absorba el cortador, o a la que no responda el detector. Un cortador típico en la región media de infrarrojos ($\sim$ 4000 a 400 cm^{-1}) es una capa de germanio depositado por evaporación sobre una lámina de KBr. Para longitudes de onda más largas ($\tilde{\nu} < 400\ cm^{-1}$) un cortador adecuado es una película del polímero orgánico Mylar.

A fin de controlar el intervalo de muestreo para el interferograma, se hace pasar un haz láser monocromático visible a través del interferómetro junto con la luz policromática de infrarrojos (figura 20.26). El haz láser origina interferencia destructiva siempre que el retardo sea un múltiplo impar de la semilongitud de onda. Se utilizan estos ceros de la señal del láser, observados con un detector de luz visible, para controlar la frecuencia de toma de datos de un interferograma de infrarrojos. Por ejemplo, se puede hacer una medida de infrarrojos cada dos ceros del interferograma de luz visible. La precisión con que se conoce la frecuencia del láser permite una exactitud de 0,01 cm^{-1} en el espectro de infrarrojos, lo que supone una mejora de exactitud 100 veces superior a la de los instrumentos dispersivos (de red).

Ventajas de la espectroscopia con transformada de Fourier

Comparado con los instrumentos dispersivos, un espectrómetro con transformada de Fourier ofrece una mejora de la relación señal/ruido para una resolución dada, mucha mayor exactitud de frecuencia, velocidad y posibilidades para incorporar procesado de datos. La razón de la mejora de la relación señal/ruido se debe principalmente a que el espectrómetro con transformada de Fourier usa la energía de todo el espectro, en lugar de analizar sucesivamente pequeñas bandas de onda procedentes del monocromador. La reproducción precisa de la posición del número de onda de un espectro al siguiente, propia de los espectrómetros con transformada de Fourier, permite promediar las señales de múltiples barridos, para mejorar aún más la relación señal/ruido. La precisión del número de onda y los bajos niveles de ruido permiten restar espectros que difieren poco entre sí, y utilizar estas pequeñas diferencias.

Las ventajas de los espectrómetros con transformada de Fourier son tan grandes que casi resulta imposible ya comprar un espectrómetro dispersivo de infrarrojos. No existen en el comercio espectrómetros visible y ultravioleta con transformada de Fourier, por la exigencia que tienen los interferómetros de muestrear a intervalos de $\delta = 1/(2\Delta\tilde{\nu})$. En espectroscopia visible, $\Delta\tilde{\nu}$ podría ser 25 000 cm^{-1} (que corresponde a 400 nm), lo que daría un $\delta = 0{,}2\ \mu m$, y un movimiento de espejo de 0,1 μm entre dos puntos. Es imposible un control tan fino en intervalos significativos de movimiento de espejo.

20.6 El ruido[18]

Una ventaja de la espectroscopia con transformada de Fourier es que en pocos segundos se registra todo el interferograma, y se almacena en un ordenador. Se puede mejorar la relación señal/ruido recogiendo decenas o centenares de interferogramas, y promediándolos.

Promediado de señales

Con el **promediado de señales** se puede mejorar la calidad de los datos en muchos tipos de análisis, como se ilustra en la figura 20.28.[19] La curva inferior contiene una gran cantidad de ruido. Una manera sencilla de estimar el nivel de ruido es medir la amplitud máxima en un tramo donde no hay señal. La señal se mide desde la mitad del ruido de fondo hasta la mitad del ruido del pico. La curva inferior de la figura 20.28 tiene una relación señal/ruido de 14/9 = 1,6.

Una manera más corriente de medir el ruido, que requiere una señal digitalizada y un ordenador, es el **ruido cuadrático medio (ruido rms)**, definido como

Ruido cuadrático medio:
$$\text{ruido rms} = \sqrt{\frac{\sum_i (A_i - \bar{A})^2}{n}} \qquad \textbf{(20.14)}$$

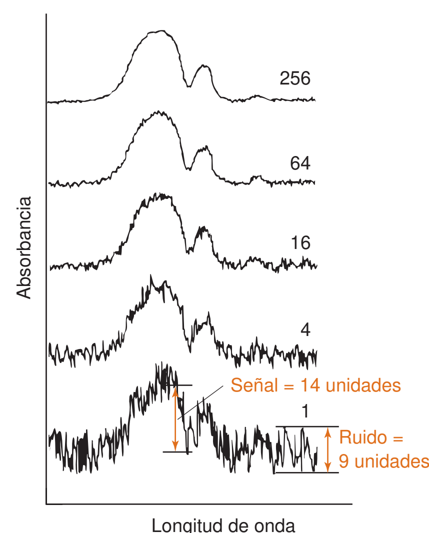


Figura 20.28 Efecto del promediado de señal sobre un espectro simulado con ruido. Los números indican el número de barridos promediados. [Tomado de R. Q. THOMPSON, «Experiments in Software Data Handling», *J. Chem. Ed.*, **1985**, *62*, 866.]

Para mejorar la relación señal/ruido en un factor de n se necesita promediar n^2 espectros.

Cuestión ¿En qué factor se mejora la relación señal/ruido cuando se promedian 16 espectros? Medir el nivel de ruido de la figura 20.28 para comprobar la predicción hecha.

donde A_i es la señal medida del punto i, $\bar{A}$ es la señal media, y n es el número de puntos. Si el número de puntos es grande, el ruido cuadrático medio es la desviación estándar del ruido. Lo mejor es aplicar la ecuación 20.14 cuando la señal es estable como ocurre en los lados izquierdo y derecho de la figura 20.28. Si se deben usar los datos del centro de la figura 20.28, el valor medio $\bar{A}$ debe adaptarse a la señal que sube y baja de forma continua. El ruido rms es ~5 veces menor que el ruido medido de pico a pico. Si se usa el ruido rms en lugar del ruido de pico a pico, se debería decir que el ruido en la base del espectro de la figura 20.28 es 9/5 =1,8, y la relación señal/ruido es 14/1,8=7,8. Se ve claramente que la relación señal/ruido depende de cómo se defina el ruido.

Consideremos lo que ocurre si se registra el espectro dos veces y se suman los resultados. Si se añaden n espectros, la señal será n veces mayor que la del primer espectro. Como el ruido es aleatorio, puede ser positivo o negativo en cada punto. Resulta que si se suman n espectros, el ruido aumenta proporcionalmente a $\sqrt{n}$. Como la señal aumenta proporcionalmente a n, la relación señal/ruido aumenta en proporción a $n/\sqrt{n} = \sqrt{n}$.

Promediando n espectros, la relación señal/ruido mejora $\sqrt{n}$ veces. Para mejorar la relación señal/ruido 2 veces hay que promediar 4 espectros. Para mejorar la relación señal/ruido 10 veces hay que promediar 100 espectros. Los espectroscopistas registran de 10^4 a 10^5 barridos para observar señales débiles. Raramente se puede conseguir más, porque la inestabilidad instrumental produce una deriva constante, que se añade al ruido aleatorio.

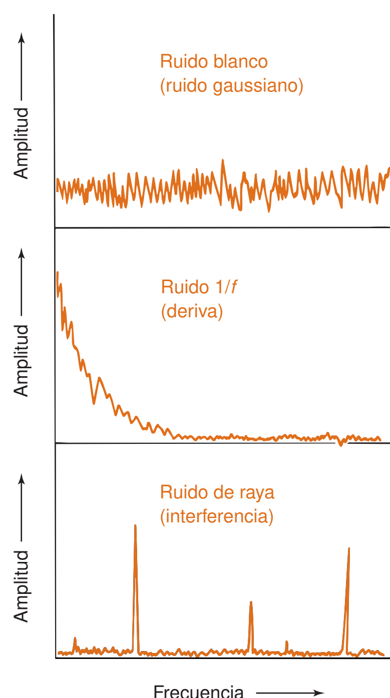


Figura 20.29 Tres tipos de ruido en los instrumentos eléctricos. El ruido blanco siempre está presente. Se puede elegir una adecuada frecuencia de corte de haz para reducir el ruido 1/*f* y el ruido de raya a valores insignificantes.

Tipos de ruido

La figura 20.29 muestra tres tipos normales de ruido en instrumentos eléctricos.[20] La figura superior es el habitual *ruido blanco* aleatorio (también llamado *ruido gaussiano*) que se debe a causas como el movimiento aleatorio de los electrones en un circuito. La segunda figura muestra un *ruido 1/f*, también llamado *deriva*, que es máximo a frecuencia 0, y disminuye proporcionalmente a 1/frecuencia. Un ejemplo de ruido de baja frecuencia en los instrumentos de laboratorio es el parpadeo o deriva de la fuente de luz en un espectrofotómetro, o de una llama en espectroscopia atómica. La deriva se debe a causas como los cambios lentos que se producen en los componentes del instrumento por la temperatura, la antigüedad y las variaciones de voltaje de la red que alimenta a un instrumento. La forma clásica de detectar y considerar la deriva consiste en medir periódicamente patrones y corregir la lectura del instrumento por cualquier cambio observado. La figura de abajo contiene *ruido de raya* (también llamado *interferencia* o *ruido de silbato*) que se presenta a frecuencias discretas como las de la frecuencia de la red a 60 Hz o la frecuencia vibracional de 0,2 Hz cuando se producen vibraciones en las inmediaciones del edificio.

Corte del haz

El espectrómetro de la figura 20.1 tiene un espejo rotatorio, llamado *cortador de haz,* que alternadamente envía la luz a través de la cubeta de la muestra y de la referencia. Al cortar el haz de esta forma, las dos cubetas se miden casi de forma continua, y al mismo tiempo se reduce el ruido. El **corte del haz** en un espectrómetro traslada la señal analítica de frecuencia cero a la frecuencia del cortador. La frecuencia de corte se puede seleccionar de manera que el ruido *1/f* y el ruido de raya sean mínimos. Para aprovechar las ventajas de los cortadores, hay que poner circuitos con detectores de alta frecuencia.

Términos importantes

Análisis de Fourier
Ancho de banda
Corte de haz
Detector de acoplamiento de carga
Detector fotoconductor
Detector fotovoltaico
Difracción
Dispersión
Fibra óptica
Fila de fotodiodos
Fototubo
Guía de onda
Indice de refracción
Interferograma
Interferómetro
Láser
Ley de Snell
Luz parásita
Material ferroeléctrico
Monocromador
Optodo
Policromador
Promediado de señal
Radiación del cuerpo negro
Red de difracción
Reflectancia total atenuada
Refracción
Resolución
Ruido cuadrático medio
Termopar
Tubo fotomultiplicador

Resumen

Los componentes de un espectrómetro son: fuente, cubeta para la muestra, monocromador y detector. Las lámparas de wolframio y de deuterio son fuentes adecuadas de luz visible y ultravioleta; un globar de carburo de silicio es una buena fuente de infrarrojos. Las lámparas de W y de SiC se comportan prácticamente como cuerpos negros, que absorben toda la luz que les llega. La emisión de la energía radiante desde la superficie de un cuerpo negro es proporcional a la cuarta potencia de la temperatura, y se desplaza a longitudes más cortas a medida que aumenta la temperatura. Los láseres dan radiaciones monocromáticas coherentes de gran intensidad, por emisión estimulada de un medio activo, en el que se ha elevado la población de un estado excitado por encima de la de un estado inferior. Las celdas de las muestras tienen que ser transparentes a la radiación de interés. Una muestra de referencia compensa la reflexión y dispersión de la cubeta y del disolvente. Un monocromador de red dispersa la luz en las distintas longitudes de onda que la componen. Cuanto más juntas están las rayas de una red, mayor es su resolución, y mayor la dispersión angular de las longitudes de onda. Las rendijas estrechas mejoran la resolución, pero aumentan el ruido, porque llega menos luz al detector. Una anchura de banda igual a 1/5 de la anchura del pico espectral es un buen compromiso entre maximizar la relación señal/ruido y minimizar la distorsión de pico. La luz parásita introduce errores de absorbancia que son sobre todo serios cuando la transmitancia de la muestra es muy baja. Los filtros dejan pasar una banda de longitudes de onda, y rechazan todas las demás.

Un tubo fotomultiplicador es un detector sensible a la radiación visible y ultravioleta; en estos dispositivos, los fotones desprenden electrones de un cátodo metálico. La señal se amplifica al chocar los electrones con cada uno de los dínodos que siguen. Las filas de fotodiodos y los detectores de acoplamiento de carga son detectores de estado sólido en los que los fotones crean electrones y huecos en materiales semiconductores. Combinados con un policromador, estos detectores pueden registrar simultáneamente todas las longitudes de onda de un espectro, con una resolución limitada por el número y espaciado de los elementos del detector. Los detectores corrientes de infrarrojos pueden ser termopares, materiales ferroeléctricos y detectores fotoconductores y fotovoltaicos.

Cuando la luz pasa de una región de índice de refracción n_1 a otra de índice de refracción n_2, el ángulo de refracción (θ_2) está relacionado con el ángulo de incidencia (θ_1) mediante la ley de Snell: $n_1 \text{sen } \theta_1 = n_2 \text{sen } \theta_2$. Cuanto mayor es la diferencia de índices de refracción entre dos medios, más se refleja en la interfase. Las fibras ópticas y las guías planas de luz transmiten la luz por una serie de reflexiones totales internas. Los optodos son sensores basados en fibras ópticas. Algunos optodos constan de una capa de material situada en la punta de la fibra, cuya absorbancia o fluorescencia varía en presencia de un analito. La fibra óptica lleva la luz hasta la punta, y la vuelve a recoger allí. Alternativamente, se puede recoger la fluorescencia mediante una lente de microscopio. Cuando se transmite la luz a través de una fibra o guía óptica por reflexión total interna, parte de la luz, llamada onda evanescente, penetra a través de la interfase en cada reflexión. En los aparatos de reflectancia total atenuada, la guía de ondas se recubre de una sustancia, que absorbe luz en presencia de analito.

El análisis de Fourier descompone una señal en las longitudes de onda que la componen. Un interferómetro consta de un cortador de haz, un espejo estacionario y un espejo móvil. La reflexión de luz en los dos espejos produce un interferograma. El análisis de Fourier de un interferograma nos revela qué frecuencias lo originaron. En un espectrómetro con transformada de Fourier, primero se mide el interferograma de la fuente sin muestra. Luego se coloca la muestra en el camino del haz, y se registra un segundo interferograma. Las transformadas de los interferogramas nos dicen qué frecuencias de luz llegaron al detector, con y sin la muestra. El cociente de las dos transformadas es el espectro de transmisión. La resolución de un espectro por transformada de Fourier es aproximadamente $1/\Delta$, donde Δ es el retardo máximo. Para cubrir un intervalo de números de onda $\Delta\tilde{\nu}$ se tiene que muestrear el interferograma a intervalos de $\delta = 1/(2\Delta\tilde{\nu})$. Se puede mejorar la relación señal/ruido promediando muchos espectros. La mejora teórica de la relación señal/ruido es $\sqrt{n}$, siendo n el número de barridos que se promedian. En un espectrómetro de doble haz, el cortador de haz reduce los ruidos $1/f$ y de raya.

Ejercicios

20.A. ***a***) Si una red de difracción tiene una resolución de 10^4, ¿es posible distinguir dos rayas espectrales de longitudes de onda 10,00 y 10,01 μm?

b) Con una resolución de 10^4, ¿qué longitud de onda en cm^{-1} tiene la raya más próxima a una de 1000 cm^{-1}, que justo se puede distinguir de ésta?

c) Calcular la resolución de una red de 5,0 cm de longitud que tiene 250 rayas/mm en el primer ($n = 1$) orden de difracción y en el décimo ($n = 10$) orden de difracción.

d) Hallar la dispersión angular ($\Delta\phi$, en radianes y grados) entre rayos de luz de números de onda 1000 y 1001 cm^{-1} para el segundo orden de difracción ($n = 2$) utilizando una red de difracción de 250 rayas/mm y $\phi = 30°$.

20.B. La absorbancia verdadera de una muestra es 1,000, pero el monocromador deja pasar un 1% de luz difusa. Añadir a la luz que atraviesa la muestra la luz difusa, y hallar la transmitancia aparente de la muestra. Convertirla en absorbancia y hallar el error relativo que se comete al calcular la concentración de la muestra.

20.C. Tener presente el espectro de infrarrojos por transformada de Fourier de la figura 20.27.

a) El interferograma se registró a intervalos de retardo de 1,266 0 $\times$ 10^{-4} cm. ¿Cuál es el intervalo teórico de números de onda (de cero a ?) del espectro?
b) Se recogieron 4096 puntos de datos desde $\delta = -\Delta$ a $\delta = +\Delta$. Calcular el valor del retardo máximo, Δ.
c) Calcular la resolución aproximada del espectro.
d) ¿Cuántos segundos median entre un par de datos?
e) ¿Cuántos segundos se necesitan para registrar una vez cada interferograma?
f) ¿Qué tipo de cortador de haz se suele utilizar en la región entre 400 y 4000 cm^{-1}? ¿Por qué no se observa la región por debajo de 400 cm^{-1}?

20.D. La tabla siguiente muestra las relaciones señal/ruido observadas en resonancia magnética nuclear. Construir gráficos de ***a***) la relación señal/ruido frente a n, y ***b***) la relación señal/ruido frente a $\sqrt{n}$, donde n es el número de barridos. Dibujar las barras de error correspondientes a la desviación estándar de cada punto. ¿Es proporcional a $\sqrt{n}$ la relación señal/ruido?

Relación señal/ruido en los protones aromáticos de etilbenceno al 1% en benceno

Número de experimentos	Número de barridos (n)	Relación señal/ruido	Desviación estándar
8	1	18,9	1,9
6	4	36,4	3,7
6	9	47,3	4,9
8	16	66,7	7,0
6	25	84,6	8,6
6	36	107,2	10,7
6	49	130,3	13,3
4	64	143,2	15,1
4	81	146,2	15,0
4	100	159,4	17,1

Datos tomados de M. HENNER, P. LEVIOR y B. ANCIAN, «An NMR Spectrometer-Computer Interface Experiment», *J. Chem. Ed.*, **1979**, *56*, 685.

Problemas

El espectrofotómetro

20.1. Describir el papel de cada componente del espectrofotómetro de la figura 20.1.

20.2. Explicar cómo produce luz un láser. Enumerar las propiedades importantes de la luz láser.

20.3. ¿Qué lámpara se podría utilizar como fuente a 300 nm, la de wolframio o la deuterio?

20.4. ¿Qué variables aumentan la resolución de una red de difracción?

20.5. ¿Qué papel juega un filtro en un monocromador de red?

20.6. ¿Cuáles son las ventajas y desventajas de disminuir la anchura de rendija de un monocromador?

20.7. El sulfato de glicina deuterado (abreviadamente DTGS) es un material que se suele utilizar como detector de infrarrojos. Explicar cómo funciona.

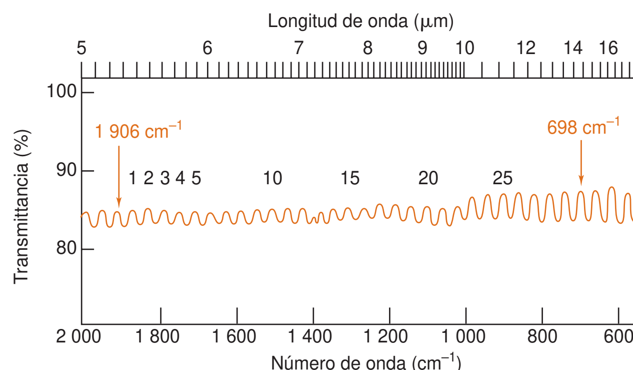
20.8. Suponer que la red de difracción de la figura 20.6 opera por reflexión, con un ángulo de incidencia de 40°.
a) ¿Cuántas rayas por centímetro debería tener para que el ángulo de difracción de primer orden frente a la luz (visible) de 600 nm fuera 30°?
b) Responder a la misma pregunta frente a luz (infrarroja) de 1000 cm^{-1}.

20.9. Demostrar que una red de 10^3 rayas/cm tiene una dispersión de 5,8° por μm de longitud de onda, si $n = 1$ y $\phi = 10°$ en la ecuación 20.4.

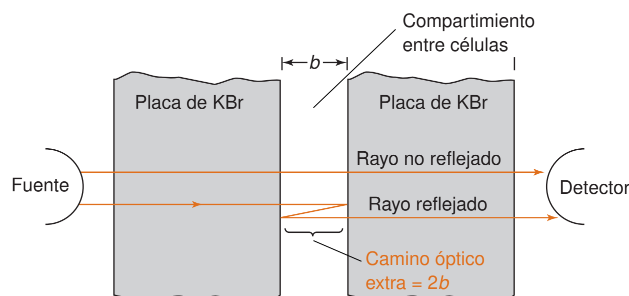
20.10. ***a***) ¿Qué resolución se necesita que tenga una red de difracción para resolver las longitudes de onda 512,23 y 512,26 nm?
b) Con una resolución de 10^4, ¿qué número de onda tiene la raya más próxima a la de 512,23 para que justo pueda distinguirse de ella?
c) Calcular la resolución de cuarto orden de una red de 8,00 cm de longitud y que tiene 185 rayas/mm.
d) Hallar la dispersión angular ($\Delta\phi$) entre las radiaciones de longitud de onda 512,23 y 512,26 nm para el primer orden de difracción ($n = 1$) y el orden de difracción 13 a partir de una red de 250 rayas/mm y $\phi = 3,0°$.

20.11. La absorbancia verdadera de una muestra es 1,500, pero al detector llega un 0,50% de luz difusa. Hallar la transmitancia y absorbancia aparentes de la muestra.

20.12. El paso de una cubeta de infrarrojos se puede medir contando los *rizos de interferencia* (pequeños pliegues en el espectro de transmisión). El espectro de abajo muestra 30 máximos de interferencia entre 1906 y 698 cm^{-1}, obtenidos colocando una cubeta vacía de KBr en un espectrofotómetro. Los rizos se originan porque la luz reflejada por el compartimiento de la cubeta interfieren constructiva y destructivamente con el haz no reflejado (como se muestra en la figura contigua).



Si el haz reflejado recorre una distancia extra, producirá una interferencia constructiva con el haz no reflejado. Si el camino recorrido es $\lambda/2$ tiene lugar una interferencia destructiva. Aparecen, por tanto, máximos cuando $m\lambda = 2b$, y mínimos cuando $m\lambda/2 = 2b$, siendo m un número entero. Si el medio entre las placas de KBr



tiene un índice de refracción n, la longitud de onda en el medio es l/n, y las ecuaciones se convierten $m\lambda/n = 2b$ y $m\lambda/2n = 2b$. Se puede demostrar que el paso de la cubeta viene dado por

$$b = \frac{N}{2n} \cdot \frac{\lambda_1\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} = \frac{N}{2n} \cdot \frac{1}{\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1}$$

donde N es el número de máximos que se presentan entre las longitudes de onda λ_1 y λ_2. Calcular el camino óptico de la cubeta que originó los pliegues que apareen en la figura.

20.13. Calcular la potencia por unidad de área (exitancia, W/m^2) que irradia un cuerpo negro a 77 K (temperatura del N_2 líquido) y a 298 K (temperatura ambiente).

20.14. La exitancia (potencia por unidad de área por unidad de longitud de onda) de un cuerpo negro (recuadro 20.1) viene dado por la *distribución de Planck:*

$$M_\lambda = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5}\left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}\right)$$

donde λ es la longitud de onda, T es la temperatura (K), h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz y k es la constante de Boltzmann. El área debajo de todas las curvas entre dos longitudes de onda en el gráfico del cuerpo del recuadro 20.1 es igual a la potencia por unidad de área (W/m^2) emitida entre esas dos longitudes de onda. Hallamos el área integrando la función de Planck entre las longitudes de onda λ_1 y λ_2:

$$\text{Potencia emitida} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} M_\lambda \, d\lambda$$

Para un intervalo estrecho de longitudes de onda, $\Delta\lambda$, el valor de M_λ es prácticamente constante y la potencia emitida simplemente es el producto $M_\lambda\Delta\lambda$.
a) Evaluar M_λ a $\lambda = 2{,}00$ μm y a $\lambda = 10{,}00$ μm a $T = 1000$ K.
b) Calcular la potencia emitida por metro cuadrado a 1000 K en el intervalo $\lambda = 1{,}99$ μm a $\lambda = 2{,}01$ μm evaluando el producto $M_\lambda\Delta\lambda$, donde $\Delta\lambda = 0{,}02$ μm.
c) Repetir ***b*** para el intervalo 9,99 a 10,01 μm.
d) El cociente $[M_\lambda\ (\lambda = 2\ \mu m)]/[M_\lambda\ (\lambda = 10\ \mu m)]$ es la exitancia relativa a las dos longitudes de onda. Comparar la exitancia relativa a estas dos longitudes de onda a 1000 K con la exitancia relativa a 100 K. ¿Qué significado tiene eso?

Optodos

20.15. La luz pasa del benceno (medio 1) al agua (medio 2) en la figura 20.17 a ***a***) $\theta_1 = 30°$ o ***b***) $\theta_1 = 0°$. Hallar el ángulo θ_2 en cada caso.

20.16. Explicar cómo funciona una fibra óptica. ¿Por qué funciona aunque esté curvada?

20.17. ***a***) Explicar cómo funciona el sensor de reflexión total atenuada de la figura 20.21.
b) La sensibilidad del sensor de reflexión total atenuada de la figura 20.21, para un ángulo dado de incidencia, aumenta al disminuir el grosor de la guía de ondas. Explicar por qué. (La guía de la figura 20.21 tiene un grosor de exactamente 0,6 μm.)

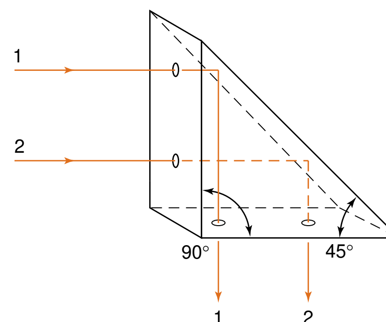
20.18. ***a***) Hallar el valor crítico de la figura 20.18 por encima del cual se da reflexión total interna en una fibra óptica de infrarrojos de ZrF_4, cuyo núcleo tiene un índice de refracción 1,52, y el de la envoltura 1,50.
b) La pérdida de potencia radiante (por absorción y dispersión) en una fibra óptica de longitud ℓ se expresa en decibelios por metro (dB/m), definida como

$$\frac{\text{potencia de salida}}{\text{potencia de entrada}} = 10^{-\ell(\text{dB/m})/10}$$

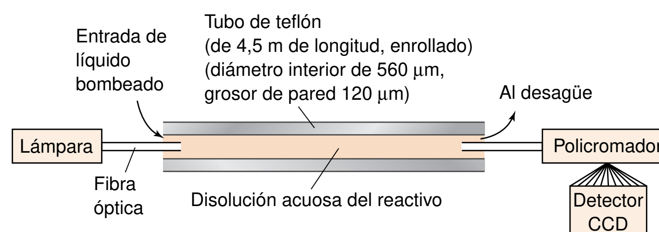
Calcular el cociente potencia de salida/potencia de entrada de una fibra de 20,0 m de longitud que tiene una pérdida de 0,010 0 dB/m.

20.19. Hallar el ángulo θ_i mínimo para que se produzca reflexión total en la fibra óptica de la figura 20.18, si el índice de refracción de la envoltura es 1,400 y el índice de refracción del núcleo es ***a***) 1,600 o ***b***) 1,800.

20.20. El prisma que se muestra en la figura se utiliza para reflejar totalmente la luz con un ángulo de 90°. Ninguna superficie de este prisma está plateada. Utilizar la ley de Snell para explicar por qué tiene lugar reflexión total. ¿Qué índice de refracción mínimo ha de tener el prisma para que se dé reflexión total?



20.21. Existe un método sumamente sensible para medir nitritos (NO_2^-) en aguas naturales hasta 1 nM. La muestra de agua se trata



Espectrómetro de camino óptico largo, adaptado de W. YAO, R. H. BYRNE y R. D. WATERBURY. «Determination of Nanomolar Concentrations of Nitrite and Nitrate Using Long Path Length Absorbance Spectroscopy», *Environ. Sci. Technol.*, **1998,** 32, 2646.

con sulfanilamida y *N*-(1-naftiletilendiamina) en disolución ácida, para producir un producto coloreado con una absortividad molar de $4{,}5 \times 10^4$ $mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ a 540 nm. La disolución coloreada se bombea a través de un tubo enrollado de teflón de 4,5 m de longitud, cuya pared de fluohidrocarburo tiene un índice de refracción de 1,29. La disolución acuosa dentro del tubo tiene un índice de refracción próximo a 1,33. La disolución coloreada se bombea a través del tubo enrollado. Una fibra óptica situada en un extremo del tubo irradia luz blanca, y otra fibra óptica situada en el otro extremo la conduce a un policromador y al detector.
a) Explicar la finalidad del tubo de teflón enrollado, y también cómo funciona.
b) ¿Cuál es el ángulo crítico de incidencia para que se produzca reflexión interna total en la interfase teflón-agua?
c) ¿Qué absorbancia se puede predecir de una disolución de reactivo coloreado 1,0 nM?

20.22. ***a)*** Una guía de ondas de vidrio de sílice, según se informa, tiene un coeficiente de pérdida de 0,050 dB/cm (definido en el problema 20.18) para la luz de 514 nm. El grosor de la guía es de 0,60 μm y su longitud 3,0 cm. El ángulo de incidencia es de 70° (figura 20.21). ¿Qué fracción de la intensidad radiante incidente se transmite a través de la guía?
b) Si el índice de refracción del material de la guía es 1,5, ¿qué longitud de onda tiene la luz dentro de la guía? ¿Cuál es la frecuencia?

20.23. La variación del índice de refracción (n) con la longitud de onda en sílice fundida viene dada por

$$n^2 - 1 = \frac{(0{,}696\,166\,3)\lambda^2}{\lambda^2 - (0{,}068\,404\,3)^2} + \frac{(0{,}407\,942\,6)\lambda^2}{\lambda^2 - (0{,}116\,241\,4)^2} + \frac{(0{,}897\,479\,4)\lambda^2}{\lambda^2 - (9{,}896\,161)^2}$$

donde λ se expresa en μm.
a) Construir un gráfico de n en función de λ para las siguientes longitudes de onda: 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1, 2, 3, 4, 5 y 6 μm.
b) La capacidad de un prisma para separar (dispersar) longitudes de onda próximas aumenta al aumentar la pendiente $dn/d\lambda$. ¿La dispersión de la sílice fundida es mayor para la luz azul o para la roja?

Espectroscopia con transformada de Fourier

20.24. El espejo del interferómetro de un espectrómetro con transformada de Fourier recorre ±1 cm.
a) ¿De cuántos cm es el retardo máximo, Δ?
b) ¿Qué significa resolución?
c) ¿Cuál es la resolución aproximada (cm^{-1}) del instrumento?
d) ¿Con qué intervalo de retardo, δ, se debe registrar el interferograma (convertido a forma digital) para cubrir el intervalo espectral de 0 a 2000 cm^{-1}?

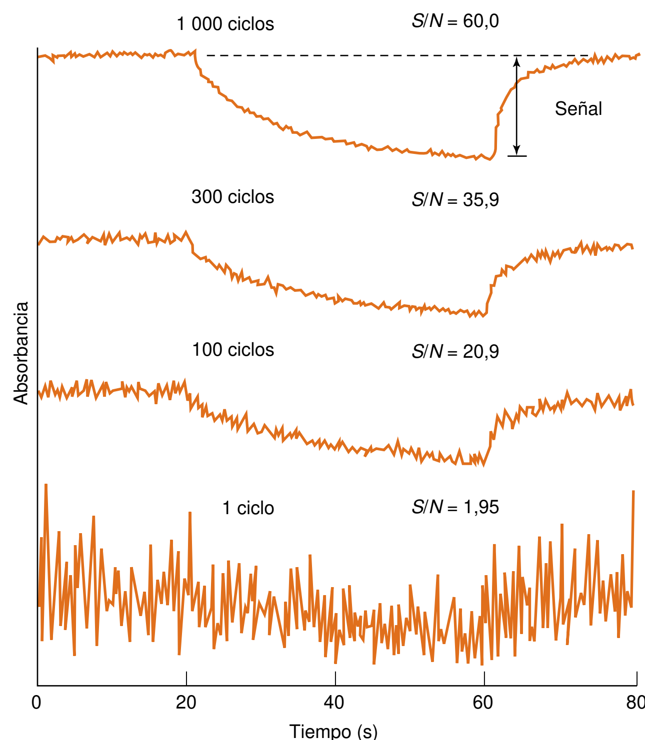
20.25. Explicar por qué el espectro de transmisión de la figura 20.27 se calcula a partir del cociente (transformada de muestra)/(transformada de fondo) en lugar de la diferencia (transformada de muestra) − (transformada de fondo).

Ruido

20.26. Un espectro tiene una relación señal/ruido de 8/1. ¿Cuántos espectros se tienen que promediar para aumentarla a 20/1?

20.27. Se puede suponer que una medida con una relación señal/ruido de 100/1 tiene una señal (S) con una incertidumbre del 1%, es decir, la medida es $S \pm e = 100 \pm 1$.
a) Usando las reglas de propagación de incertidumbre, demostrar que si se suman dos señales, la señal total resultante es igual a $200 \pm \sqrt{2}$, dando una relación señal/ruido de $200/\sqrt{2} = 141/1$.
b) Demostrar que si se suman cuatro de estas medidas la relación señal/ruido resultante es de 200/1.
c) Demostrar que promediando n medidas la relación señal/ruido aumenta en un factor de $\sqrt{n}$ en comparación con el valor de una sola medida.

20.28. En la figura adjunta se muestran los resultados de un experimento electroquímico. En cada caso se aplica un voltaje entre dos electrodos a los 20 s, y la absorbancia disminuye hasta que el voltaje retorna a su valor inicial en $t = 60$ s. Los trazos de la parte de arriba muestran los resultados de repetir los experimentos 100, 300 y 1000 veces. La relación señal/ruido cuadrático medio del trazo superior es de 60. Predecir la relación señal/ruido para 300, 100 y de 1 ciclos y comparar las respuestas con los valores observados en la figura.



Promediado de señal en un experimento en que se mide la absorbancia después de cambiar el potencial eléctrico a los 20 s. [Tomado de A. F. Slaterbeck, T. H. Ridgeway, C. J. Seliskar y W. R. Heineman, «Spectroelectrochemical Sensing Based on Multimode Selectivity Simultaneously Achievable in a Single Device», *Anal. Chem.*, **1999,** *71,* 1196.]

Prácticas de laboratorio

M. A. Thal y M. J. Samide, «Applied Electronics: Construction of a Simple Spectrophotometer», *J. Chem. Ed*., **2001**, *78*, 1510.

P. Bernazzani y F. Paquin, «Modular Spectrometers in the Undergraduate Chemistry Laboratory», *J. Chem. Ed*., **2001**, *78*, 796.

F. Aberásturi, A. I. Jiménez y J. J. Arias, «UV-Visible First-Derivative Spectrophotometry Applied to an Analysis of a Vitamin Mixture», *J. Chem. Ed*., **2001**, *78*, 793.

F. Rocha y B. F. Reis, «A Low-Cost Device for Automatic Photometric Titrations», *J. Chem. Ed*., **2000**, *77*, 258.

H. C. Allen, T. Brauers y B. J. Finlayson-Pitts, «Illustrating Deviations in the Beer-Lambert Law in an Instrumental Analysis Laboratory: Measuring Atmospheric Pollutants by Differential Optical Absorption Spectrometry», *J. Chem. Ed*., **1997**, *74*, 1459.

S. Saxena, R. Upadhyay y P. Upadhyay, «A Simple and Low-Cost Air Sampler», *J. Chem. Ed*., **1996**, *73*, 787. (Spectrophotometric analysis of SO_2, NO_2, and H_2CO.)

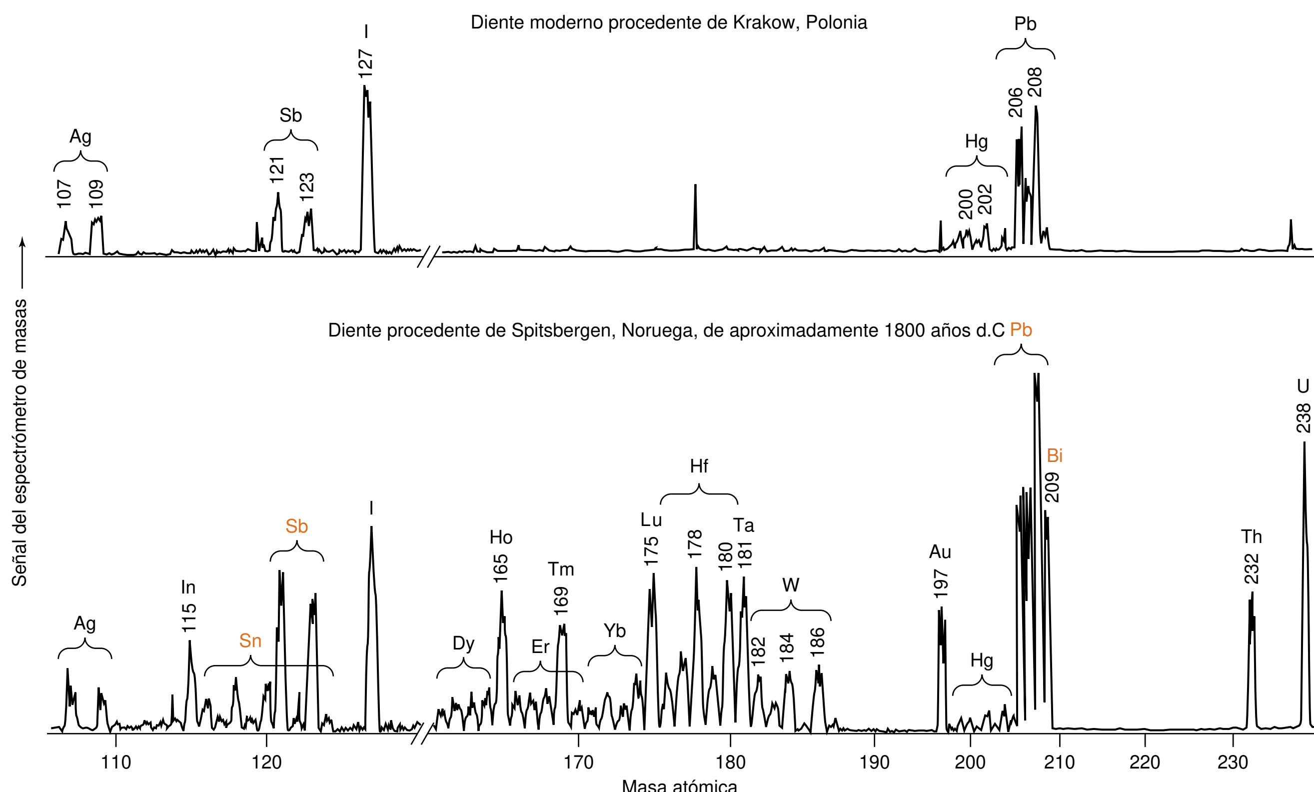
J. L. Guiñon y J. Garcia-Anton, «Experimental Study of Monochromators in UV-Vis and IR Spectrophotometers», *J. Chem. Ed*., **1992**, *69*, 77.

T. Matsuo, A. Muromatsu, K. Katayama y M. Mori, «Construction of a Photoelectric Colorimeter», *J. Chem. Ed*., **1989**, *66*, 329, 848.

Espectroscopia atómica

21

Un rompecabezas de antropología



Las técnicas de espectroscopia atómica se basan en la descomposición de una muestra en átomos mediante una llama o un *plasma*. (Un **plasma** es un gas muy caliente formado por iones y electrones libres.) La cantidad de cada elemento se determina por la radiación visible o ultravioleta que absorben o emiten los átomos en estado gaseoso. En una variante de la técnica, se vaporiza una pequeñísima porción de material sólido, mediante un impulso de láser (*ablación*),[1] y se arrastra luego hasta el plasma. El plasma ioniza algunos átomos, que son transportados a un espectrómetro de masas, que separa los iones por masas y los determina.

Los elementos se incorporan a los dientes a través de la dieta o por inhalación. La figura muestra los perfiles de trazas de elementos, medidos por ablación, ionización por plasma y espectrometría de masas, de la dentina de los dientes de una persona moderna y de un escandinavo que vivió hacia el año 1800 d.C. Llama la atención el contraste de los dos perfiles. Los dientes antiguos contienen cantidades significativas de estaño y bismuto, que están prácticamente ausentes en los dientes modernos. Los dientes antiguos también contienen mucho más plomo y antimonio que los modernos. El estaño y el antimonio son constitutivos del pelter, que se usaba en el pasado para fabricar cacerolas y otros utensilios. Es posible que el plomo y el antimonio también proviniesen del pelter.

Todavía más llamativo es el hecho de la abundancia en los dientes antiguos de tierras raras (disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio) y de tántalo, wolframio, oro, torio y uranio. En Escandinavia se encuentran minerales de tierras raras (de hecho, muchos elementos de tierras raras se descubrieron allí), pero ¿para qué las utilizaron? ¿Preparaban alimentos con ellos? ¿Entraban de alguna manera en la cadena alimentaria?

Perfil de elementos traza del diente de un hombre moderno y de una persona que vivió en Escandinavia hace unos 200 años. [Tomado de A. Cox, F. Keenan, M. Cooke y J. Appleton, «Trace Element Profiling of Dental Tissues Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1996**, *354*, 254.]

En *espectroscopia atómica*, las muestras se vaporizan a 2000-6000 K, y la concentración de átomos en fase vapor se determina midiendo la absorción o la emisión a longitudes de onda características. Dada su gran sensibilidad, su capacidad para distinguir un elemento de otro en muestras complejas y de realizar análisis multielemental simultáneo, así como la facilidad con que se puede analizar automáticamente muchas muestras, la espectroscopia atómica es una técnica de gran importancia en Química analítica. Medir concentraciones de analito de partes por millón (μg/g) es lo habitual, pero a veces se pueden llegar a determinar concentraciones de partes por trillón (pg/g). Para determinar los constituyentes mayoritarios de una muestra problema, ésta se debe diluir para reducir las concentraciones a partes por millón. Como se ve en la figura de la página anterior, los constituyentes de una muestra se pueden medir directamente sin necesidad de una *preconcentración*. (*Preconcentrar* significa concentrar un analito diluido a un nivel suficientemente alto que pueda ser analizado.) La precisión normal de la espectroscopia atómica, del 1-2%, no es tan buena como la de algunos métodos químicos de vía húmeda. Los equipos son algo caros, pero se pueden encontrar en todas partes. Las muestras desconocidas, estándares y blancos se puede poner en un *automuestreador*, que es un carrusel que gira automáticamente y pone las muestras en disposición para ser analizada. El instrumento funciona durante varias horas sin intervención humana.



El plasma de Ar acoplado por inducción atomiza las sustancias a 6000 K.

21.1 Visión de conjunto

Consideremos el análisis por **absorción atómica,** que se ilustra en el centro de la figura 21.1.[2] En la figura 21.2 se ve cómo se aspira una muestra hasta una llama, que se encuentra a una temperatura de 2000-3000 K. El líquido se evapora, y las partículas sólidas resultantes se **atomizan** (se descomponen en átomos) en la llama, que viene a sustituir a la cubeta de una espectroscopia convencional. El camino óptico de la llama suele ser de 10 cm. La *lámpara de cátodo hueco*, que aparece a la izquierda de la figura 21.2, tiene un cátodo de Fe. Cuando se bombardea el cátodo con iones de Ne^+ o Ar^+ energetizados, los

Tipos de espectroscopia atómica:

1. *Absorción* líneas finas por una lámpara de cátodo hueco.
2. *Fluorescencia* que sigue a la absorción de una radiación láser.
3. *Emisión* procedente de un estado excitado poblado térmicamente.

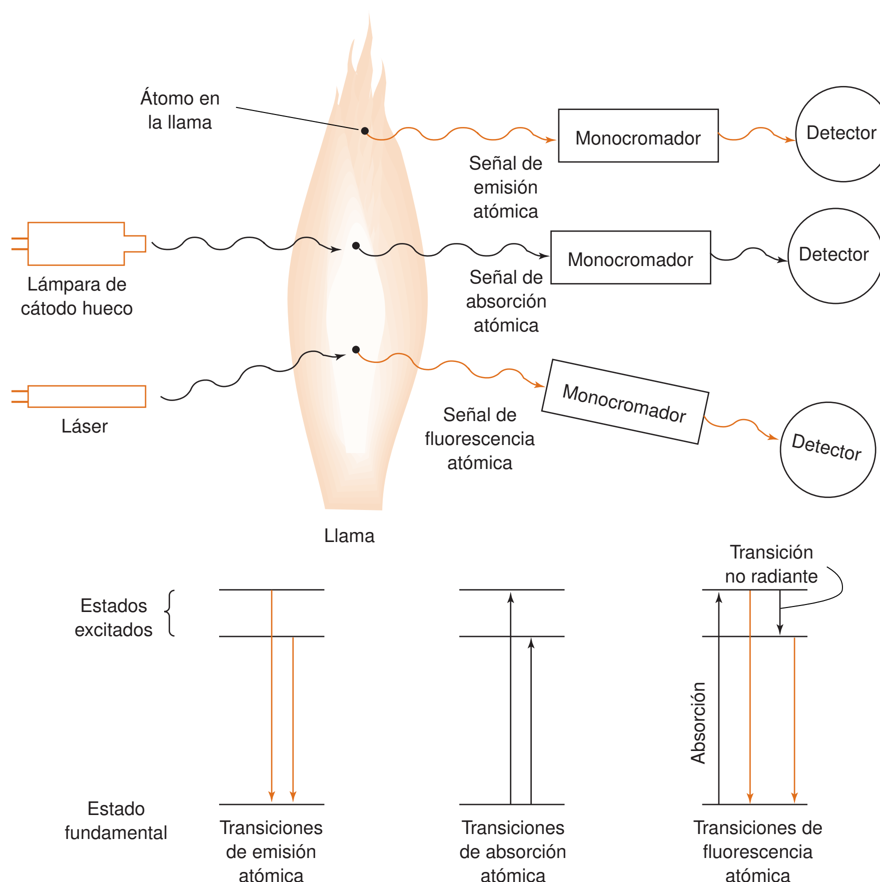


Figura 21.1 Absorción, emisión y fluorescencia de átomos en una llama. En absorción atómica, los átomos absorben parte de la luz que llega al detector. La emisión atómica procede de átomos que se encuentran en estado excitado a causa de la gran energía térmica de la llama. Para observar fluorescencia atómica, los átomos se excitan con una lámpara externa de láser. Un átomo excitado puede emitir la misma longitud de onda que absorbe, o puede bajar a un estado inferior y emitir una longitud de onda mayor.

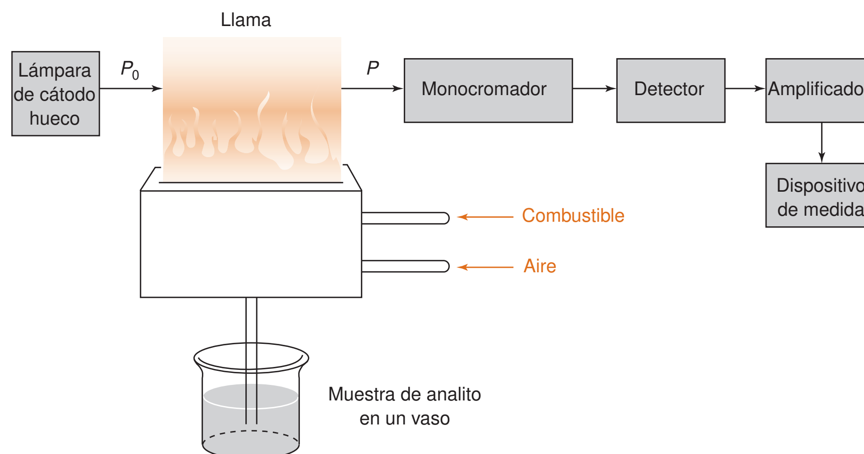


Figura 21.2 Experimento de absorción atómica. Como se indica en la figura 18.4, transmitancia = $T = P/P_0$ y la absorbancia = $A = -\log T$. En la práctica, P_0 es la irradiancia que llega al detector cuando no hay muestra en la llama, y P cuando hay muestra.

átomos excitados de Fe se vaporizan y emiten luz de las mismas frecuencias que las que absorben los átomos de Fe en la llama. A la derecha de la figura 21.2 hay un detector convencional para medir la cantidad de luz que pasa por la llama.

Una diferencia importante entre espectroscopia atómica y molecular es la anchura de banda de la radiación que es absorbida o emitida. Los espectros ópticos de líquidos o de sólidos suelen tener anchuras de banda de ~100 nm, como se ve en las figuras 18.7 y 18.15. Por el contrario, los espectros de átomos gaseosos constan de rayas estrechas, de un ancho de ~0,001 nm (figura 21.3). Como las rayas son tan estrechas, no suele haber solapamiento entre los espectros de los diferentes elementos de una muestra. Así se explica que algunos instrumentos puedan medir más de 60 elementos simultáneamente. Se verá más adelante que las rayas de absorción exigen que las fuentes de luz también sean de rayas estrechas.

La fluorescencia es más sensible que la absorción, porque se puede observar una débil señal de fluorescencia sobre un fondo oscuro. En la absorción se miden pequeñas diferencias entre grandes cantidades de luz que llegan al detector.

La figura 21.1 ilustra la técnica de **fluorescencia atómica**. Se irradian los átomos formados en la llama con un láser, que los eleva a un estado excitado, de donde pueden emitir fluorescencia al volver al estado fundamental. Del mismo modo que la espectroscopia de fluorescencia es más sensible que la espectroscopia convencional de absorción, la fluorescencia atómica es potencialmente mil veces más sensible que la absorción atómica. ¡Con la fluorescencia se pueden incluso llegar a contar átomos! Sin embargo, los equipos de fluorescencia atómica no se han generalizado como análisis de rutina.

Por el contrario, se usa mucho la **emisión atómica** (figura 21.1).[3] Las colisiones de átomos en un *plasma* muy caliente elevan los átomos a estados electrónicos excitados, desde donde pueden emitir fotones espontáneamente al volver a su estado fundamental. No

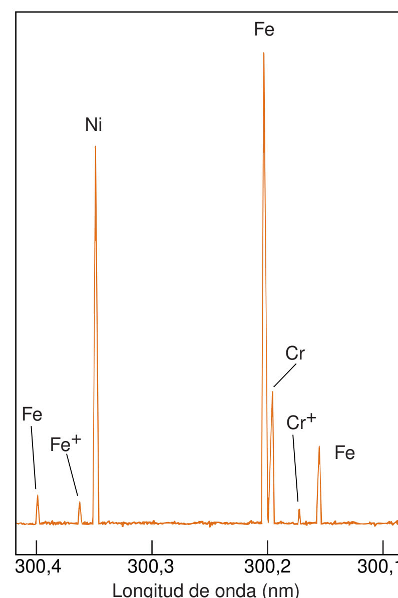


Figura 21.3 Porción del espectro de emisión de una lámpara de cátodo hueco de acero, que muestra las rayas procedentes de átomos gaseosos de Fe, Ni y Cr y las débiles de iones Cr^+ y Fe^+. La resolución del monocromador es 0,001 nm, que es comparable a la verdadera anchura natural de raya. [Tomado de A. P. THORNE, «Fourier Transform Spectrometry in the Ultraviolet», *Anal. Chem.*, **1991**, *63*, 57A.]

se usa lámpara en esta técnica. La intensidad de emisión es proporcional a la concentración del elemento en la muestra. La emisión procedente de átomos en un plasma, en la actualidad, es la forma más habitual de espectroscopia atómica.

21.2 Atomización: llamas, hornos y plasmas

En espectroscopia atómica, el analito se *atomiza* en una llama, en un horno calentado eléctricamente o en un plasma de radiofrecuencia. La sensibilidad analítica y el grado de interferencia dependen de cómo se hace la atomización. Las llamas fueron usadas durante décadas, pero han sido sustituidas por el plasma acoplado por inducción y por el horno de grafito. Tratamos primero las llamas porque todavía son habituales en laboratorios docentes.

Llamas

La mayor parte de los espectrómetros de llama utilizan un **mechero de premezcla**, como el de la figura 21.4, que se caracterizan porque el combustible, el oxidante y la muestra se mezclan antes de introducirlos en la llama. La disolución de la muestra (que no es preciso que sea acuosa) se introduce con un *nebulizador neumático* haciendo pasar una fuerte corriente de oxidante (normalmente, aire) por el extremo de un capilar, por el que se aspira la muestra. El líquido se rompe en una fina niebla de gotitas a medida que sale del capilar. El nebulizado se proyecta a gran velocidad contra una bola de vidrio, donde las gotitas se rompen en partículas aún más pequeñas. La formación de estas pequeñas gotitas se llama **nebulización**. La suspensión de partículas líquidas (o sólidas) en un gas se llama **aerosol**. La finalidad del nebulizador es transformar la muestra líquida en un aerosol. La niebla formada, el oxidante y el combustible chocan con pantallas, que aumentan el grado de mezcla y retienen las gotitas más gruesas. El exceso de líquido se va recogiendo en el fondo de la cámara de nebulización, y se elimina por drenaje. El aerosol que llega a la llama contiene sólo el 5% de la muestra inicial.

Los disolventes orgánicos, que tienen tensiones superficiales inferiores a las del agua, son muy aptos para espectroscopia atómica, porque forman gotitas más pequeñas, y por tanto producen una atomización más eficaz.

La combinación más frecuente de combustible-oxidante es acetileno y aire, que produce una llama con una temperatura de 2400-2700 K (tabla 21.1). Cuando se necesita una llama más caliente para atomizar elementos de alto punto de ebullición (llamados elementos *refractarios*), se usa, de ordinario, acetileno y óxido de dinitrógeno. La llama tiene un perfil, como se representa en la figura 21.4b, que consta de una región de precalentamiento, por donde penetra el gas procedente de la cabeza del mechero, y que se calienta por conducción y por radiación de la zona primaria de reacción (el cono azul de la llama). La combustión se completa en el cono exterior, donde llega aire arrastrado hacia la llama. Las llamas emiten luz, que se debe restar de la señal total dada por el analito.

Las gotitas que llegan a la llama se evaporan; entonces el sólido que queda se vaporiza y se descompone en átomos. Muchos elementos forman óxidos e hidróxidos a medida que ascienden por el cono exterior. Las moléculas no tienen el mismo espectro que los átomos, de modo que la señal atómica disminuye. Las moléculas también emiten radiación de banda ancha, que se debe restar de las señales atómicas estrechas de interés. Si la llama es

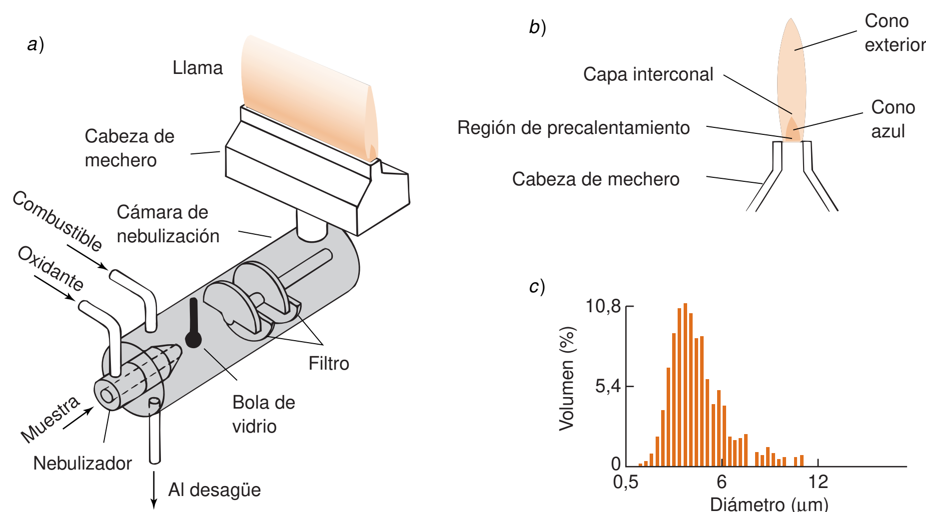


Figura 21.4 *a*) Mechero premezcla. *b*) Vista desde el extremo de la llama. La rendija de la cabeza del mechero tiene un ancho de aproximadamente 0,5 mm. *c*) Distribución de tamaños de gota producidos por un nebulizador concreto. [Tomado de R. H. CLIFFORD, I. ISHII, A. MONTASER y G. A. MEYER, «Droplet-Size and Velocity Distributions of Aerosols from Commonly Used Nebulizers», *Anal. Chem.*, **1990**, *62*, 390.]

Tabla 21.1 **Temperaturas máximas de llama**

Combustible	Oxidante	Temperatura (K)
Acetileno, HC≡CH	Aire	2400–2700
Acetileno	Óxido nitroso, N_2O	2900–3100
Acetileno	Oxígeno	3300–3400
Hidrógeno	Aire	2300–2400
Hidrógeno	Oxígeno	2800–3000
Cianógeno, N≡C—C≡N	Oxígeno	4800

relativamente rica en combustible (llama «rica»), el carbón en exceso tiende a reducir los óxidos e hidróxidos metálicos, y por tanto aumenta la sensibilidad. Una llama «pobre», es decir, con exceso de oxidante, es más caliente. Para determinar un elemento en su forma óptima se precisa una llama determinada, rica o pobre, según los casos. La altura en la llama en la cual se observa la máxima emisión o absorción atómica depende del elemento que se mida y de los caudales de muestra, combustible y oxidante.[4]

Hornos[5]

Los hornos suministran mayor sensibilidad, y requieren menos muestra que una llama.

Un **horno de grafito**, que no es más que un tubo de grafito calentado eléctricamente, permite mayor sensibilidad que las llamas, y requiere menos muestra. Se inyectan en el horno de 1 a 100 μL de muestra a través del orificio que hay en el centro de la figura 21.5. Se hace pasar la luz procedente de la lámpara de cátodo hueco a través de las ventanas que hay en cada extremo del tubo de grafito. Para evitar la oxidación del grafito, se pasa gas Ar alrededor del horno, siendo la temperatura máxima recomendada de 2550 °C durante no más de 7 segundos.

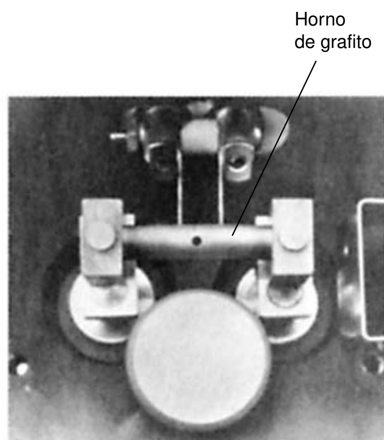


Figura 21.5 Horno de grafito calentado eléctricamente para espectroscopia atómica (~38 mm de largo, en este caso). [Tomado de Instrumentation Laboratory, Wilmington, MA.]

En espectroscopia de llama, el *tiempo de residencia* del analito en el camino óptico es sólo de una fracción de un segundo, a medida que asciende a lo largo de la llama. El horno de grafito confina la muestra atomizada en el camino óptico durante varios segundos, resultando un aumento de sensibilidad. Mientras el volumen mínimo necesario de disolución en el análisis por llama es de 1–2 mL, en un horno basta 1 μL. En el caso extremo en que sólo se dispone de volúmenes de nanolitros de fluido tubular renal, se ha desarrollado un método para introducir en un horno de grafito volúmenes de 0,1 nL, para análisis de Na y K de forma reproducible.[6] La precisión alcanzable con un horno pocas veces es mejor de 5–10%, si se introduce la muestra de forma manual, pero la reproducibilidad mejora si la inyección se hace automáticamente, en cuyo caso la reproducibilidad es de ~1%.

Cuando se inyecta una muestra, la gotita debe depositarse en el fondo del horno y debe ocupar un área pequeña (figura 21.6a). Si se inyecta una gotita desde una posición demasiado elevada (figura 21.6b), salpicaría, empeorando la precisión. Incluso puede ocurrir que una gota adherida a la punta de la pipeta se deposite en el borde del orificio de entrada al sacar la pipeta.

El analista debe determinar el tiempo y temperatura razonables de cada fase del análisis. Una vez que se ha establecido un programa, se puede aplicar a un gran número de muestras semejantes.

Comparados con las llamas, los hornos requieren menos pericia por parte del operario para determinar las condiciones adecuadas para cada tipo de muestras. El horno se calienta en tres o más pasos para atomizar adecuadamente la muestra. Para medir el hierro en la ferritina, la proteína de reserva de hierro, se inyectan 10 μL de muestra que contienen ~1 ppm Fe en el horno a ~90 °C. El horno está programado para *secar* la muestra a 125 °C durante 20 segundos para eliminar el disolvente. Después del secado sigue una *calcinación* a 1400 °C durante 60 segundos, para destruir la materia orgánica. A este paso también se la llama *pirólisis*, que significa descomposición por el calor. La calcinación origina humo, que interfiere en la determinación de Fe. Después de calcinar la muestra, se la atomiza a 2100 °C durante unos 10 s, pasando los átomos de Fe a estado vapor. La absor-

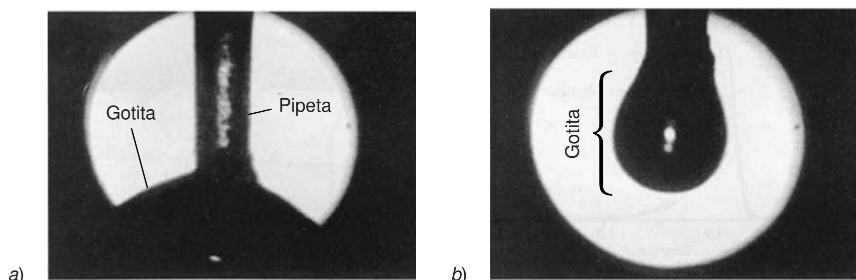


Figura 21.6 *a*) La posición correcta para inyectar muestra en un horno de grafito consiste en depositar la gotita ocupando un pequeño volumen en el fondo del horno. *b*) Si la cantidad inyectada se hace desde muy alto, la muestra se desparrama y la precisión es pobre. [Tomado de P. K. Booth, «Improvements in Method Development for Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry», *Am. Lab.,* February 1995, p. 48X.]

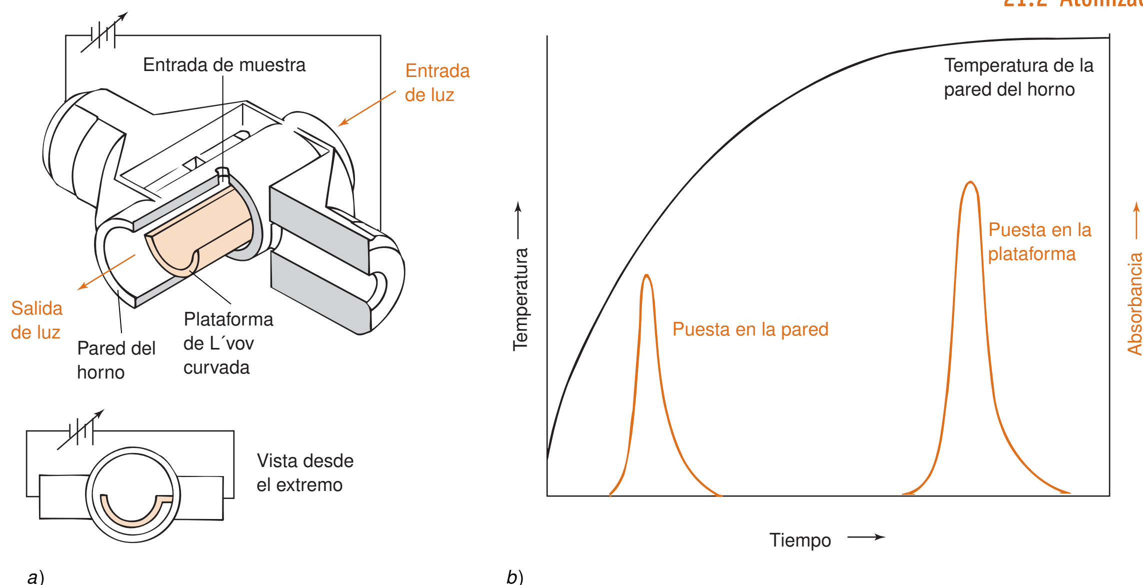


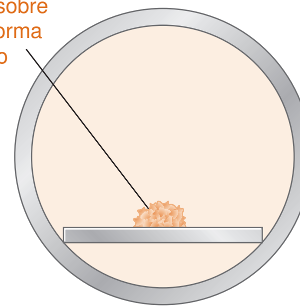
Figura 21.7 *a*) Un horno de grafito calentado transversalmente mantiene la temperatura casi constante a lo largo de toda su longitud, reduciendo así efectos de memoria de análisis anteriores. La plataforma de L´vov se calienta uniformemente por radiación desde la pared exterior, no por conducción. La plataforma se adapta a la pared del tubo mediante una pequeña conexión que no se ve. [Tomado de Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT.] *b*) Perfiles de calentamiento que comparan la evaporación del analito desde la pared y desde la plataforma. [Tomado de W. Slavin, «Atomic Absorption Spectroscopy», *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 685A.]

bancia alcanza un máximo, y después disminuye a medida que se evapora el Fe del horno. La señal analítica es la absorbancia integrada a lo largo del tiempo de atomización. Después de la atomización, el horno se calienta a 2500 °C durante 3s, para eliminar cualquier residuo que pueda quedar.

El horno se purga con Ar o N_2 durante cada uno de los pasos, excepto en el de atomización, para eliminar el material volátil. El caudal gaseoso se para durante la atomización para evitar que el analito salga del horno. Cuando se pone a punto un método con un nuevo tipo de muestra, es importante registrar la señal en función del tiempo, porque también se observan señales debidas al humo que se produce durante la calcinación y a la incandescencia del horno en la última parte de la atomización. Un analista experto debe interpretar qué parte de la señal se debe estrictamente al analito, de modo que se integre el pico correcto.

El rendimiento del horno de la figura 21.7a es mucho mejor que es de un simple tubo de grafito. Se inyecta la muestra en una plataforma que se calienta por radiación desde las paredes del tubo, de manera que durante la calefacción su temperatura aumenta con un cierto retraso respecto a la de las paredes. El analito depositado en la plataforma no se vaporiza hasta que las paredes alcanzan una temperatura constante (figura 21.7b). Para una temperatura constante del horno, el área debajo del pico de absorbancia de la figura 21.7b es una medida fiable del analito total vaporizado procedente de la muestra. Una velocidad de calentamiento de 2000 K/s disocia rápidamente las moléculas, produciendo una concentración elevada de átomos libres en el horno.

El horno de la figura 21.7a se calienta *transversalmente* (de un lado a otro), asegurando así una temperatura casi uniforme a lo largo de todo el tubo. En los hornos antiguos la calefacción se hacía de forma *longitudinal* (de un extremo a otro), de modo que el centro del horno se encuentra más caliente que los extremos. Los átomos procedentes de la región central condensan en los extremos, desde donde pueden vaporizarse de nuevo en el siguiente análisis. Una interferencia debida a un análisis anterior se llama *efecto de memoria*. Este efecto se reduce cuando se calienta el horno transversalmente. Para reducir aún más los efectos de memoria, el grafito se recubre de una densa capa de *grafito pirolítico* formada por descomposición térmica de un vapor orgánico. Esta capa sella el grafito relativamente poroso, y de ese modo no puede absorber átomos extraños.



Muestreo directo de un sólido (Vista desde el extremo del horno)

Por lo general, en los hornos se utilizan muestras líquidas. Sin embargo se puede analizar un sólido sin preparación de muestra en el llamado *muestreo directo de sólidos*. Por ejemplo, se pueden determinar trazas de impurezas en polvo de wolframio, usado para fabricar componentes de wolframio en la industria, depositando de 0,1 a 100 mg de polvo en una plataforma de grafito mediante una microbalanza (figura 2.3b).[7] La plataforma se lleva a un horno y se calienta a 2600 °C, a cuya temperatura se atomizan las impurezas que hay en el wolframio, pero no el mismo wolframio (que funde a 3600 °C). Después de varios análisis, el wolframio que queda se rasca de la plataforma, y puede ser utilizada todavía unas

400 veces. Puesto que se analiza mucha más muestra cuando se utiliza un sólido que cuando se inyecta un líquido, los límites de detección de impurezas pueden ser hasta 100 veces más pequeños que los que se obtienen por inyección de líquidos. Por ejemplo, el Zn se puede detectar a concentraciones de 10 pg/g (10 partes por trillón) cuando se analizan 100 mg de wolframio. Las curvas de calibrado se obtienen inyectando disoluciones patrón de los elementos traza, y analizándolas como líquidos convencionales. Los resultados obtenidos a partir del muestreo directo de sólidos concuerdan bien con los resultados obtenidos por digestión laboriosa del sólido para disolverlo. Otros sólidos que han sido analizados por muestreo directo son grafito, carburo de silicio, cemento y sedimentos de río.[8]

Modificadores de matriz para hornos

Modificador de matriz: Aumenta la volatilidad de la matriz o disminuye la volatilidad del analito, obteniéndose así una mejor separación de matriz y analito.

Todo lo que hay en la muestra distinto del analito se llama **matriz**. Idealmente, el medio que contiene el analito se descompone y vaporiza durante el paso de calcinación. Un **modificador de matriz** es una sustancia que se añade a la muestra para reducir las pérdidas de analito durante la calcinación, haciendo más volátil la matriz o menos volátil el analito.

Por ejemplo, el modificador de matriz nitrato amónico se puede añadir al agua de mar para reducir la interferencia de NaCl. La figura 21.8a muestra el perfil de calefacción de un horno de grafito para analizar Mn en agua de mar. Cuando se somete a este perfil una disolución de NaCl 0,5 M, las señales que se observan a la longitud de onda utilizada para el análisis de Mn son las que aparecen en la figura 21.8b. Gran parte de la absorbancia aparente se debe probablemente a la dispersión de luz correspondiente al humo formado durante la calefacción del NaCl. El fuerte pico de absorción al principio del paso de atomización interfiere en la medida del Mn. La figura 21.8c ilustra que al añadir NH_4NO_3 a la muestra se reduce mucho los picos de absorción de la matriz. El NH_4NO_3 reacciona con NaCl para dar NH_4Cl y $NaNO_3$, que son más volátiles que NaCl y que se evapora limpiamente sin formar humo.

El modificador de matriz $Mg(NO_3)_2$ aumenta la temperatura de atomización del Al.[9] A temperaturas altas, el $Mg(NO_3)_2$ se descompone en MgO(g). El analito aluminio que hay en la muestra se convierte en Al_2O_3 durante la calefacción. A temperatura suficientemente alta, el Al_2O_3 se descompone en Al y O, y el Al se evapora. Sin embargo, la evaporación de Al se retarda mientras hay presente MgO, en virtud de la reacción



$$3MgO(g) + 2Al(s) \rightleftharpoons 3Mg(g) + Al_2O_3(s) \qquad \textbf{(21.1)}$$

Cuando se ha evaporado el MgO, no sigue teniendo lugar la reacción 21.1, y finalmente el Al_2O_3 se descompone y se evapora. Un modificador de matriz que eleva la temperatura de ebullición del analito permite una temperatura de calcinación más elevada para eliminar más matriz sin pérdida de analito.

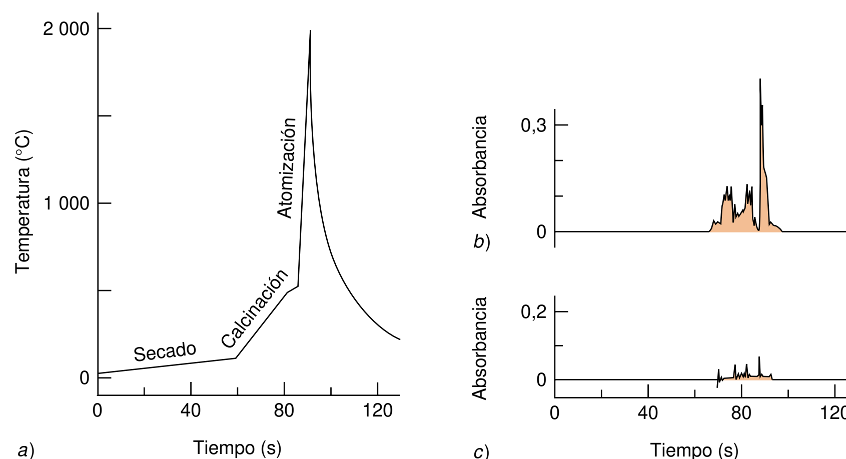


Figura 21.8 Reducción de interferencia utilizando un modificador de matriz. *a*) Perfil de temperatura de un horno de grafito en el análisis de Mn en agua de mar. *b*) Perfil de absorbancia cuando se someten 10 µL de disolución de NaCl, reactivo, 0,5 M al perfil de temperatura de *a*. La absorbancia se mide a la longitud de onda de 279,5 nm del Mn, con una anchura de banda de 0,5 nm. *c*) Importante reducción de absorbancia a partir de 10 µL de NaCl 0,5 M más 10 µL de modificador de matriz NH_4NO_3 50% p. [Tomado de M. N. QUIGLEY y F. VERNON, «Matrix Modification Experiment for Electrothermal Atomic Absorption Spectrophotometry», *J. Chem. Ed.*, **1996**, *73*, 980.]

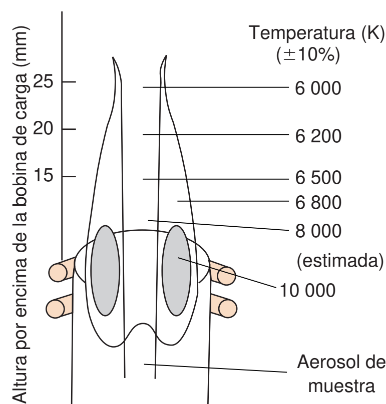


Figura 21.9 Perfil de temperatura de un plasma típico acoplado por inducción. [Tomado de V. A. FASSEL, «Simultaneous or Sequential Determination of the Elements at All Concentration Levels», *Anal. Chem.*, **1979**, *51*, 1290A.]

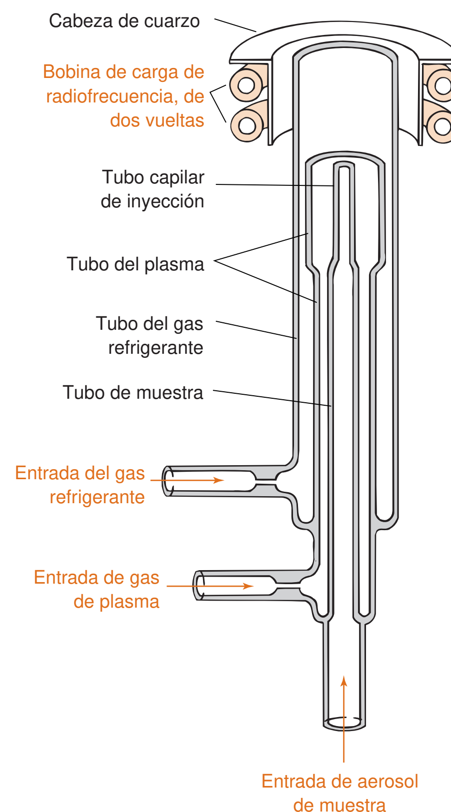


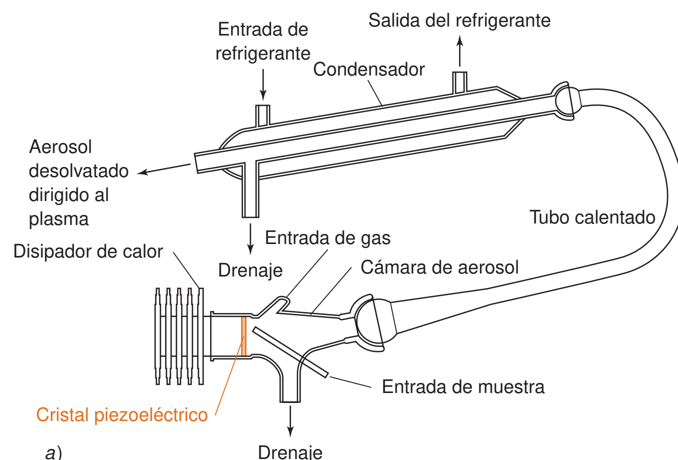
Figura 21.10 Cabeza del quemador de un plasma acoplado por inducción. [Tomado de R. N. SAVAGE y G. M. HIEFTJE, «Miniature Inductively Coupled Plasma Source for Atomic Emission Spectrometry», *Anal. Chem.*, **1979**, *51*, 408.]

Plasma acoplado por inducción

El **plasma acoplado por inducción**[10] alcanza una temperatura mucho más alta que el de las llamas ordinarias de combustión (figura 21.9). La elevada temperatura, la estabilidad y el entorno químico inerte del Ar eliminan gran parte de las interferencias que se encuentran en las llamas. El análisis multielemental simultáneo, que se describe en el apartado 21.4, se hace de forma rutinaria por emisión atómica en plasma acoplado por inducción, técnica que ha sustituido a la absorción atómica de llama. El instrumento de plasma es más caro y cuesta más de mantener que un equipo de llama.

La sección transversal del quemador de un plasma acoplado por inducción, como se ve en la figura 21.10, muestra dos vueltas de la bobina de inducción de radiofrecuencia, arrollada alrededor de la salida superior de un aparato de cuarzo. Se alimenta una entrada del plasma con gas Ar de gran pureza. El gas Ar se ioniza mediante una chispa procedente de un alambre Tesla y los electrones libres formados se aceleran en el potente campo de radiofrecuencia de 27 MHz, que oscila alrededor de la bobina de carga.[11] Los electrones acelerados chocan con los átomos, comunicando su energía a todo el gas. Una vez que se inicia el proceso, los electrones absorben suficiente energía de la bobina para mantener el plasma a una temperatura de 6000 a 10 000 K. Es tan caliente (especialmente cerca de las bobinas) que la cabeza del quemador de cuarzo se debe proteger mediante una corriente de gas Ar frío que se hace pasar a su alrededor.

La concentración de analito necesaria para conseguir una señal adecuada se reduce en un orden de magnitud utilizando un *nebulizador ultrasónico* (figura 21.11), que se caracteriza por dirigir la disolución de muestra a un cristal piezoeléctrico que oscila a 1 MHz (los



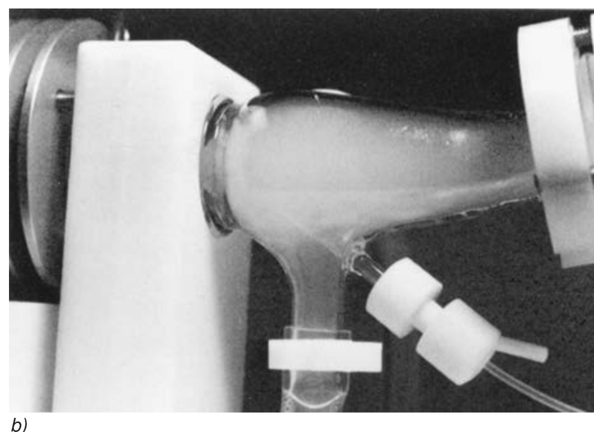


Figura 21.11 *a*) Nebulizador ultrasónico, que disminuye en un orden de magnitud el límite de detección de la mayoría de los elementos en espectroscopia atómica. *b*) Niebla formada cuando se nebuliza una muestra contra un cristal vibrante. [Con autorización de Cetac Technologies, Omaha, NB.]

Tabla 21.2 Comparación de límites de detección del ion Ni^+ a 231 nm

Técnica[a]	Límites de detección para los distintos instrumentos (ng/mL)
ICP/emisión atómica (nebulizador neumático)	3–50
ICP/emisión atómica (nebulizador ultrasónico)	0,3–4
Horno de grafito/ absorción atómica	0,02–0,06
ICP/espectrometría de masas	0,001–0,2

a. ICP = Plasma acoplado por inducción.

FUENTE: J.-M. MERMET y E. POUSSEL, «ICP Emission Spectrometers: Analytical Figures of Merit», *Appl. Spectros.* **1995**, *49*, 12A.

cristales piezoeléctricos se tratan en la introducción del capítulo 2). La vibración del cristal crea un aerosol fino, que es arrastrado por la corriente de Ar a través de un tubo calentado, donde el disolvente se evapora. La corriente pasa luego a través de una zona refrigerada donde el disolvente condensa, y se elimina. El analito llega al plasma en forma de un aerosol de partículas sólidas secas. Como no se necesita energía para evaporar el disolvente, se dispone de más energía para la atomización en el plasma. Asimismo, al atomizador llega una fracción de la muestra mayor que cuando se usa un nebulizador convencional.

La sensibilidad que se obtiene en un plasma acoplado por inducción se puede aumentar aún en un factor de 3 a 10 observando la emisión a lo largo de toda la longitud del plasma, en lugar del diámetro del mismo. Detectando los iones formados en un plasma mediante un espectrómetro de masas, como se describe en el apartado 21.6, en lugar de medirlos por emisión óptica (tabla 21.2).

21.3 Cómo influye la temperatura en la espectroscopia atómica

La temperatura determina el grado en que se descompone una muestra en átomos, y el grado en que un átomo dado se encuentra en su estado fundamental, excitado o ionizado. Cada uno de estos efectos modifica la magnitud de la señal observada.

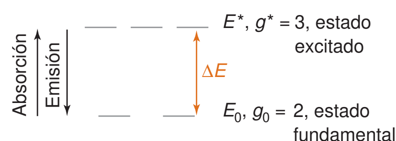


Figura 21.12 Dos niveles energéticos con diferentes degeneraciones. Los átomos en estado fundamental pueden absorber luz y pasar a estado excitado. Los átomos en estado excitado pueden emitir luz, pasando al estado fundamental.

Distribución de Boltzmann

Consideremos una molécula con dos niveles posibles de energía (figura 21.12), separados por un ΔE (que es un número positivo). Llamemos E_0 al nivel inferior, y E^* al nivel superior. En general, un átomo (o molécula) puede existir en más de un estado, dentro de un nivel dado de energía. En la figura 21.12, se muestran 3 estados en el nivel E^*, y dos en el E_0. El número de estados posibles en cada nivel de energía se llama *degeneración* del nivel. Podemos designar las degeneraciones como g_0 y g^*.

La **distribución de Boltzmann** describe las poblaciones relativas de los diferentes estados en equilibrio térmico. Cuando se alcanza el equilibrio (que no existe en el cono azul de la llama, pero probablemente sí por encima de él), la población relativa (N^*/N_0) de cualquier par de estados viene dada por la

La distribución de Boltzmann se aplica a un sistema en equilibrio térmico.

Distribución de Boltzmann:
$$\frac{N^*}{N_0} = \frac{g^*}{g_0} e^{-\Delta E/kT} \quad (21.2)$$

donde T es la temperatura (K) y k es la constante de Boltzmann ($1{,}381 \times 10^{-23}$ J/K) .

Influencia de la temperatura en la población de un estado excitado

El primer estado excitado del átomo de sodio se encuentra a $3{,}371 \times 10^{-19}$ J/átomo por encima del estado fundamental. La degeneración de este estado excitado es de 2, mientras

que la del estado fundamental es 1. Calculemos la fracción de átomos de sodio en estado excitado en una llama de acetileno-aire a 2600 K. Usando la ecuación 21.2, resulta

$$\frac{N^*}{N_0} = \left(\frac{2}{1}\right)e^{-(3{,}371 \times 10^{-19}\ \mathrm{J})/[(1{,}381 \times 10^{-23}\ \mathrm{J/K}) \cdot (2\,600\ \mathrm{K})]} = 1{,}67 \times 10^{-4}$$

Es decir, menos de un 0,02% de átomos se encuentran en estado excitado.

¿Cuál sería la fracción de átomos en estado excitado si se la temperatura fuera de 2610 K?

$$\frac{N^*}{N_0} = \left(\frac{2}{1}\right)e^{-(3{,}371 \times 10^{-19}\ \mathrm{J})/[(1{,}381 \times 10^{-23}\ \mathrm{J/K}) \cdot (2\,610\ \mathrm{K})]} = 1{,}74 \times 10^{-4}$$

La fracción de átomos en estado excitado es aún menor que el 0,02%, pero esta fracción ha aumentado en 100(1,74 − 1,67)/1,67 = 4%.

Un aumento de temperatura de 10 K aumenta la población del estado excitado en este ejemplo en un 4%.

Influencia de la temperatura en absorción y emisión

Acabamos de ver que más del 99,98% de átomos de sodio se encuentran en su estado fundamental a 2600 K. *Al variar la temperatura en 10 K apenas varía la población del estado fundamental, y asimismo apenas se modificaría la señal en un análisis por absorción atómica*.

¿Cómo influiría en la intensidad de emisión un aumento de temperatura de 10 K? En la figura 21.12 hemos visto que la absorción se origina a partir de los átomos en estado fundamental, y la emisión a partir de los átomos en estado excitado. La intensidad de emisión es proporcional a la población en estado excitado. *Dado que la población en estado excitado cambia en un 4% cuando aumenta la temperatura 10 K, la intensidad de emisión aumenta también en un 4%.* En espectroscopia atómica de *emisión* es crítico que la llama sea muy estable, o de lo contrario la intensidad de emisión variará de forma significativa. En espectroscopia atómica de *absorción*, la variación de temperatura de la llama es importante, pero no crítica.

La absorción atómica no es tan sensible a la temperatura como la emisión atómica, que varía exponencialmente con la temperatura.

Casi todos los análisis por emisión atómica se llevan a cabo con plasma acoplado por inducción, cuya temperatura es más estable que la de la llama. El plasma casi siempre se utiliza para emisión, no para absorción, porque es tan caliente que existe una población importante de átomos y iones en estado excitado. La tabla 21.3 compara las poblaciones en estado excitado de una llama a 2500 K y de un plasma a 6000 K. Aunque la fracción de átomos excitados es pequeña, cada átomo emite muchos fotones por segundo, porque rápidamente vuelve de nuevo al estado excitado por las colisiones.

Los niveles excitados de los átomos de halógenos (F, Cl, Br, I) son tan altos que emiten radiación ultravioleta por debajo de 200 nm. Esta región espectral se llama *UV de vacío,* porque la radiación por debajo de 200 nm la absorbe el O_2, y por tanto los espectrómetro de UV lejano trabajan normalmente en sistemas de vacío. Algunos espectrómetros de emisión de plasma se purgan con N_2, para eliminar el aire, de modo que se pueda trabajar en la región UV desde ~130-200 nm y de esa forma se puedan analizar Cl, Br, I, P y S.[12]

Tabla 21.3 Influencia de la diferencia de energía y de la temperatura en la población de estados excitados

Diferencia de longitud de onda de los estados (nm)	Diferencia de energía de los estados (J/átomo)	Fracción de estado excitado (N^*/N_0)[a]	
		2 500 K	**6 000 K**
250	$7{,}95 \times 10^{-19}$	$1{,}0 \times 10^{-10}$	$6{,}8 \times 10^{-5}$
500	$3{,}97 \times 10^{-19}$	$1{,}0 \times 10^{-5}$	$8{,}3 \times 10^{-3}$
750	$2{,}65 \times 10^{-19}$	$4{,}6 \times 10^{-4}$	$4{,}1 \times 10^{-2}$

21.4 Instrumentación

Los requisitos fundamentales de un análisis por absorción atómica aparecen en la figura 21.2. Las principales diferencias entre espectroscopia atómica y espectroscopia molecular ordinaria son la fuente de luz (o la falta de fuente de luz en emisión atómica), el «portamuestras» (llama u horno), y la necesidad de restar la emisión de fondo de la señal observada.

Anchura de rayas atómicas[13]

La anchura de raya de una fuente debe ser más estrecha que la anchura de raya del vapor atómico, para que se cumpla la ley de Beer. Se usan indistintamente «anchura de raya» y «anchura de banda», pero las «rayas» son más estrechas que las «bandas».

La ley de Beer se aplica a una radiación monocromática. En términos prácticos, la anchura de raya de una fuente de radiación debe ser sustancialmente más estrecha que la anchura de raya de la muestra que absorbe. De lo contrario, la absorbancia medida no será proporcional a la concentración de la muestra. Las rayas en absorción y emisión atómicas son muy estrechas: su anchura natural es de sólo $\sim 10^{-4}$ nm.

La anchura de raya está regida por el efecto de la mecánica cuántica llamado **principio de incertidumbre de Heisenberg**, que dice que cuanto más breve es la vida de un estado excitado, más incierta es su energía relativa al estado fundamental:

ΔE en la ecuación 21.2 es la diferencia de energía entre los estados fundamental y excitado. δE es la incertidumbre en ΔE. δE en la ecuación 21.3 es una fracción pequeña de ΔE.

$$\textit{Principio de incertidumbre de Heisenberg:} \quad \delta E \delta t \gtrsim \frac{h}{4\pi} \qquad (21.3)$$

donde δE es la incertidumbre de la diferencia de energía entre el estado fundamental y excitado, δt es la vida del estado excitado antes de decaer al estado fundamental, y h es la constante de Planck. La ecuación 21.3 dice que la incertidumbre en la diferencia de energía entre dos estados multiplicada por la vida del estado excitado es al menos $h/4\pi$. Si disminuye δt, aumenta δE. La vida de un estado excitado de un átomo aislado gaseoso es $\sim 10^{-9}$ s. Por consiguiente, la incertidumbre de su energía es

$$\delta E \gtrsim \frac{h}{4\pi\delta t} = \frac{6{,}6 \times 10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}}{4\pi(10^{-9})} \approx 10^{-25}\ \text{J}$$

Supongamos que la diferencia de energía (ΔE) entre el estado fundamental y excitado de un átomo corresponde a luz visible de una longitud de onda $\lambda = 500$ nm. Esta diferencia de energía es $\Delta E = hc/\lambda = 4{,}0 \times 10^{-19}$ J (ecuación 18-3, c es la velocidad de la luz). La incertidumbre relativa de la diferencia de energía es $\delta E/\Delta E \gtrsim (10^{-25}\ \text{J})/(4{,}0 \times 10^{-19}\ \text{J}) \approx 2 \times 10^{-7}$. La incertidumbre relativa de la longitud de onda ($\delta\lambda/\lambda$) es igual a la incertidumbre relativa de la energía:

$\Delta\lambda$ es la anchura de la raya de absorción o de emisión a la mitad de la altura del pico.

$$\frac{\delta\lambda}{\lambda} = \frac{\delta E}{\Delta E} \gtrsim 2 \times 10^{-7} \quad \Rightarrow \quad \delta\lambda \gtrsim 10^{-4}\ \text{nm} \qquad (21.4)$$

La anchura natural de raya de una señal de absorción o emisión atómicas es $\sim 10^{-4}$ nm, debido a la breve vida del estado excitado.

Existen dos mecanismos que ensanchan las rayas en espectroscopia atómica hasta 10^{-3} y 10^{-2} nm. Uno es el **efecto Doppler**. Cuando un átomo se acerca a la fuente de radiación capta la onda electromagnética oscilante con más frecuencia que cuando se aleja de la fuente (figura 21.13). Es decir, cuando un átomo se mueve hacia la fuente «ve» la luz de mayor frecuencia que cuando se aleja de ella. En el marco de referencia de un laboratorio, los átomos que se mueven hacia la fuente absorben luz de menor frecuencia que la de los que se alejan de ella. La anchura de raya ($\delta\lambda$) debida al efecto Doppler viene dada aproximadamente por

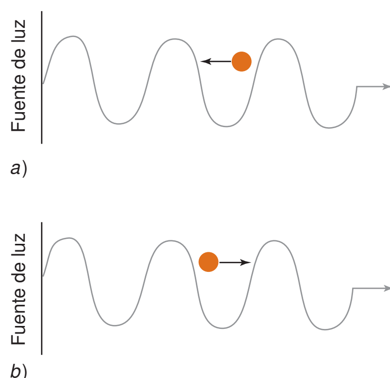


Figura 21.13 Efecto Doppler. Una molécula que se mueve *a*) hacia la fuente de radiación «siente» que el campo electromagnético oscila con mayor frecuencia que si *b*) se aleja de la fuente.

$$\textit{Anchura de raya por efecto Doppler:} \quad \delta\lambda \approx \lambda(7 \times 10^{-7})\sqrt{\frac{T}{M}} \qquad (21.5)$$

donde T es la temperatura (K) y M es la masa del átomo en unidades de masa atómica. Para una raya de emisión cerca de $\lambda = 300$ nm del Fe ($M = 56$ unidades de masa atómica) es 2500 K, como se ve en la figura 21.3, la anchura de raya por efecto Doppler es (300 nm) $(7 \times 10^{-7})\sqrt{(2\,500)/56} = 0{,}001\,4$ nm, que es un orden de magnitud mayor que la anchura natural de raya.

La anchura de raya también está afectada por un **ensanchamiento por presión**, debido a las colisiones entre los átomos. Las colisiones acortan la vida del estado excitado. La incertidumbre de la frecuencia de las rayas de absorción y emisión atómica es aproximadamente igual en magnitud a la frecuencia de colisiones entre átomos, y es proporcional a la presión. El efecto Doppler y el ensanchamiento por presión son semejantes en magnitud y originan anchuras de raya de 10^{-3} a 10^{-2} nm en espectroscopia atómica.

Los efectos Doppler y de presión ensanchan las rayas atómicas en 1 ó 2 órdenes de magnitud, en relación a sus anchuras naturales de raya.

Lámparas de cátodo hueco

Los monocromadores no pueden aislar rayas más estrechas de 10^{-3} o 10^{-2} nm. Para producir rayas estrechas de frecuencia correcta se usa una **lámpara de cátodo hueco** que contenga el vapor del mismo elemento que se quiere analizar.

Una lámpara de cátodo hueco, como la que se muestra en la figura 21.14, está llena de Ne o Ar a una presión de ~130-700 Pa (1-5 Torr). Cuando se aplica un alto voltaje entre el ánodo y el cátodo, el gas interior se ioniza y los iones positivos se aceleran hacia el cátodo para dar una corriente de 2-30 mA. Los iones chocan contra el cátodo con suficiente energía para haceer pasar átomos metálicos del cátodo a la fase gaseosa. Los átomos libres se excitan por colisiones con electrones de alta energía, y luego emiten fotones volviendo al estado fundamental. Esta radiación atómica tiene la misma frecuencia que la absorbida por átomos de analito en la llama o en el horno. La anchura de raya es suficientemente estrecha, en relación con la del analito a alta temperatura, para que sea prácticamente «monocromática» (figura 21.15). La finalidad de un monocromador en espectroscopia atómica es seleccionar una raya de la lámpara de cátodo hueco y eliminar la mayor parte de emisión posible procedente de la llama o del horno. Se requiere normalmente una lámpara diferente para cada elemento, aunque se fabrican algunas lámparas con más de un elemento en el cátodo.

Detección multielemental con plasma acoplado por inducción

Un espectrómetro de emisión por plasma acoplado por inducción no requiere lámpara, y puede medir hasta ~70 elementos simultáneamente. Las láminas en color 22 y 23 ilustran dos diseños de análisis multielemental. En la lámina en color 22 la radiación emitida por los átomos entra en el policromador, y se dispersa en las distintas longitudes de onda que la componen, mediante la red que hay en la parte inferior. Es preciso que para cada elemento que se quiera analizar haya un detector fotomultiplicador (figura 20.12) en la posición correcta.

En la lámina en color 23, la radiación emitida por los átomos, que entra por la parte superior derecha, se refleja en un espejo colimador (que convierte la radiación en paralela), es dispersada en el plano vertical mediante un prisma, y luego en el plano horizontal por una red. La radiación dispersada incide sobre un detector *de inyección de carga* (CID), que está relacionado con el de acoplamiento de carga (CCD), que se muestra en la figura 20.15. En la parte superior izquierda de la lámina 23 la forma esquemática cómo inciden sobre los 262 000 píxeles del CID las diferentes longitudes de onda. En un detector CCD, cada píxel se debe leer a su tiempo, de forma ordenada, de fila en fila. En un detector CID, todos los píxeles se ven individualmente en todo momento. Otra ventaja del detector CID sobre el detector CCD es que las señales fuertes de un píxel suelen interferir menos en los píxeles vecinos (un proceso que se llama *eclosión (blooming)* en los detectores CCD). Los detec-

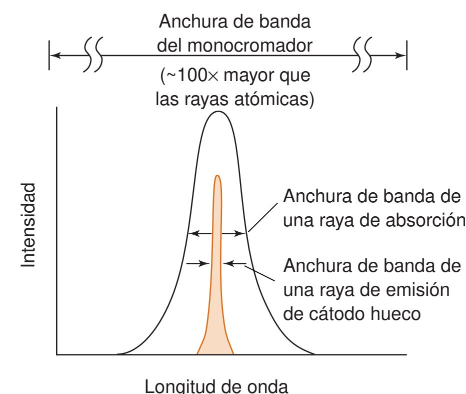


Figura 21.15 Anchuras relativas de rayas de emisión de cátodo hueco, de absorción atómica y de un monocromador. Las anchuras de raya se miden a la mitad de la altura de la señal. La anchura de raya de un cátodo hueco es relativamente estrecha, porque la temperatura del gas de la lámpara es menor que la temperatura de la llama (y por eso hay menos ensanchamiento Doppler), y la presión dentro de la lámpara es menor que la que hay en la llama (y así hay menos ensanchamiento por presión).

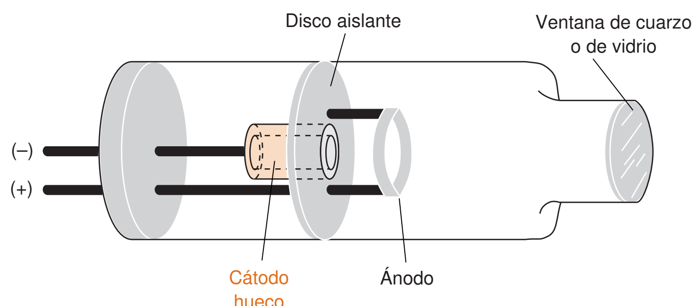


Figura 21.14 Lámpara de cátodo hueco.

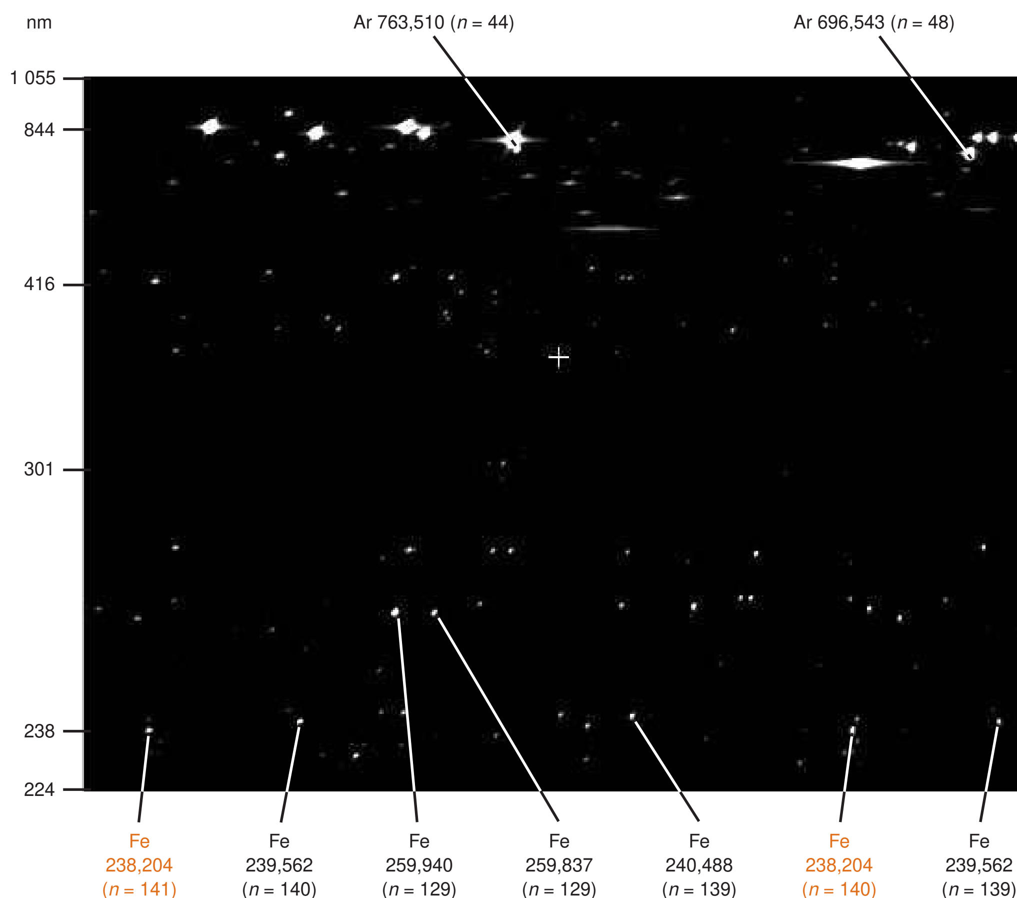


Figura 21.16 «Imagen en forma de constelación» producida por emisión de plasma acoplado por inducción de 200 μg Fe /mL tal como la registra un detector de inyección de carga. La mayor parte de los picos proceden del hierro. Las «galaxias» difuminadas horizontalmente que se encuentran cerca de la parte alta son emisiones del plasma de Ar. Un prisma dispersa las longitudes de onda entre 200 y 400 nm sobre la mayor parte del detector. Las longitudes de onda $>$ 400 nm están agrupadas en la parte alta. Una red de difracción suministra una gran resolución en dirección horizontal. Se indican con longitudes de onda (en nm) algunos picos escogidos, y se pone entre paréntesis el orden difracción (n en la ecuación 20.1). Los dos picos de Fe marcados en color, en los extremos inferiores izquierdo y derecho, son difracciones de la misma longitud de onda (238,204 nm) de diferentes órdenes por la red. [Tomado de M. D. SELTZER, Michelson Laboratory, China Lake, CA.]

tores CID pueden medir por tanto señales de emisión débiles contiguas a señales fuertes. La figura 21.16 muestra un espectro real visto por un detector CID.

El espectrómetro de la lámina en color 23 está purgado con N_2 o Ar para excluir el oxígeno, permitiendo así que se observen longitudes de onda en el UV en el intervalo 100–200 nm. Esta región espectral permite una detección más sensible de algunos elementos que normalmente se detectan a longitudes de onda más largas y permite medir halógenos, P, S y N (con pobres límites de detección de decenas de partes por millón). Estos elementos no metálicos no pueden ser observados a longitudes de onda por encima de 200 nm. El espectrómetro de fotomultiplicador de la lámina en color 22 es más caro y complicado que el espectrómetro CID de la lámina en color 23, pero da límites de detección más bajos porque el tubo fotomultiplicador es más sensible que el detector CID.

Corrección de fondo

La espectroscopia atómica debe incorporar una **corrección de fondo**, para distinguir la señal del analito de la de absorción, emisión y dispersión óptica de la matriz, de la llama, del plasma o del horno de grafito cuando se pone al rojo incandescente. Por ejemplo, la

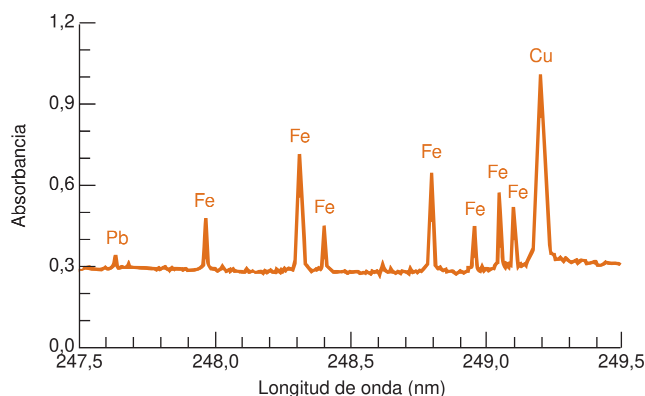


Figura 21.17 Espectro de absorción en horno de grafito de una muestra de bronce disuelta en HNO_3. [Tomado de B. T. Jones, B. W. Smith y J. D. Winefordner, «Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry in a Graphite Furnace with Photodiode Array Detection», *Anal. Chem.,* **1989**, *61*, 1670.]

figura 21.17 muestra el espectro de absorción de una muestra que se analiza en un horno de grafito. Las intensas señales atómicas con un máximo de absorbancia próximo a 1,0 se superponen a un fondo amplio y a una absorbancia de 0,3. Si no sustrajéramos la absorbancia de fondo, se cometerían errores importantes. La corrección de fondo es, sobre todo, crítica en hornos de grafito, que tienden a llenarse de humo en la fase de calcinación. La dispersión óptica producida por el humo se debe distinguir de alguna manera de la absorción óptica del analito.

La señal de fondo se origina por la absorción, emisión, o dispersión producida por todo lo que hay en la muestra distinto del analito (la *matriz*), así como por absorción, emisión o dispersión producida por la llama, el plasma o el horno.

La figura 21.18 muestra cómo se elimina el fondo en un espectro de emisión registrado con un detector de inyección de carga. La figura muestra 15 píxeles de una fila del detector, centrado en el pico analítico seleccionado. (El espectro se manipula mediante un algoritmo de ordenador para suavizarlo, aun cuando los datos originales consten de una única lectura para cada píxel, y aparezcan como un gráfico de barras). Los píxeles 7 y 8 se seleccionaron para representar el pico. Los píxeles 1 y 2 representan la línea base a la izquierda, y los píxeles 14 y 15 representan la línea base a la derecha. La línea base promediada es la media de los píxeles 1, 2, 14 y 15. La amplitud de pico media es el promedio de los píxeles 7 y 8. La altura de pico corregida es la amplitud media de pico menos la amplitud media de la línea base.

En absorción atómica se utiliza *la interrupción de haz* o la *modulación* eléctrica de la lámpara de cátodo hueco (produciendo e interrumpiendo los impulsos) para distinguir la señal de la llama de la raya atómica de interés a la misma longitud de onda. La figura 21.19 muestra cómo la luz procedente de la lámpara se bloquea de forma periódica, mediante un cortador rotatorio. La señal que llega al detector cuando se bloquea el haz la origina la emisión de la llama. La señal que llega al detector cuando no se bloquea el haz se debe a la lámpara y a la llama. La diferencia entre estas dos señales es la señal analítica neta.

La interrupción del haz corrige la emisión de la llama, pero no la dispersión. La mayoría de los espectrómetros poseen otros métodos para corregir la dispersión y la absorción de fondo. Los más utilizados son lámparas de deuterio, y el sistema de corrección Zeeman.

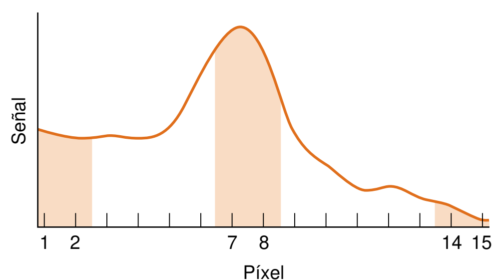


Figura 21.18 Datos procedentes de un detector de inyección de carga, que ilustran cómo se hace la corrección de la línea base en espectrometría de emisión de plasma. El valor medio de los píxeles a ambos lados de un pico se resta del valor medio de los píxeles que hay debajo del pico. [Con autorización de M. D. Seltzer, Michelson Laboratory, China Lake, CA.]

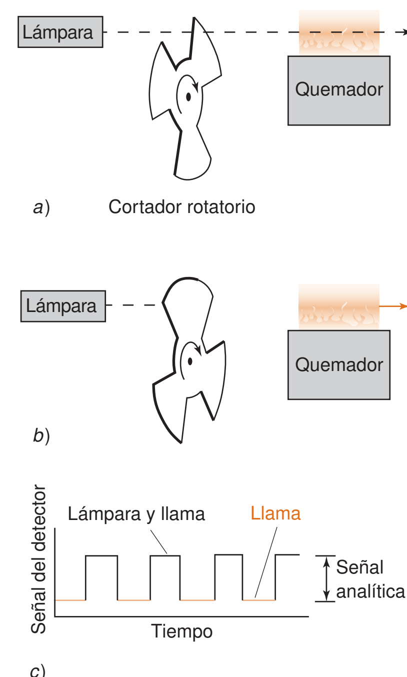


Figura 21.19 Funcionamiento de un cortador de haz para restar la señal debida a la emisión de fondo de la llama. *a*) La emisión de la lámpara y de la llama llega al detector. *b*) Sólo la emisión de la llama llega al detector. *c*) Señal de onda cuadrada resultante.

Métodos para corregir el fondo:

- Registro de los píxeles adyacentes en un CID
- Corte del haz
- Lámpara de deuterio
- Zeeman

La *corrección de fondo mediante lámpara de deuterio* consiste en pasar la emisión de banda ancha procedente de una lámpara D_2 (figura 20.3) a través de la llama, alternando con la del cátodo hueco. El ancho de banda del monocromador es tan grande que la raya de absorción atómica del analito sólo absorbe una fracción despreciable de la radiación D_2. La luz procedente del cátodo hueco es absorbido por el analito, y absorbida y dispersada por el fondo. La luz procedente de la lámpara D_2 sólo es absorbida y dispersada por el fondo. La diferencia entre la absorbancia medida con el cátodo hueco y con la lámpara D_2 es la absorbancia debida al analito.

Una técnica excelente, pero cara, de corrección de fondo para muchos elementos se basa en el *efecto Zeeman*. Este efecto consiste en el corrimiento de niveles de energía que experimentan átomos y moléculas en un campo magnético. Cuando se aplica un campo paralelo al haz de luz que atraviesa una llama u horno, la línea de absorción (o emisión) de los átomos del analito se desdoblan en tres componentes. Dos se desplazan, uno a longitudes de onda algo menores, y otro, a algo mayores (figura 21.20), mientras que un tercer componente permanece inalterado. El componente que no varía su longitud de onda no tiene la polarización correcta electromagnética para absorber la luz que se propaga paralelamente al campo magnético, y por consiguiente es «invisible».

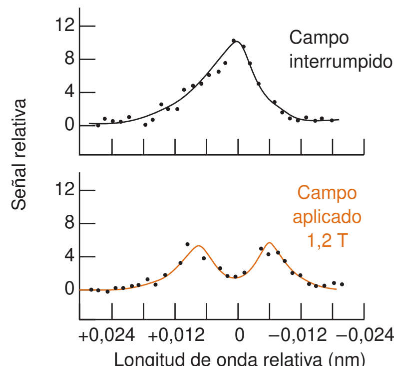


Figura 21.20 Efecto Zeeman en la fluorescencia del Co en un horno de grafito, cuando se excita a 301 nm y se detecta a 341 nm. La fuerza del campo magnético para obtener el espectro inferior es 1,2 Tesla. [Tomado de J. P. DOUGHERTY, F. R. PRELI, JR., J. T. MCCAFFREY, M. D. SELTZER y R. G. MICHEL, «Instrumentation for Zeeman Electrothermal Atomizer Laser Excited Atomic Fluorescence Spectrometry», *Anal. Chem.*, **1987**, *59*, 1112.]

Para corregir el fondo mediante el efecto Zeeman, se aplica intermitentemente un impulso fuerte de campo magnético. Cuando se interrumpe el campo, se está midiendo la muestra y el fondo, y cuando se aplica el campo se mide sólo el fondo. La diferencia entre las dos señales es la señal corregida.

La ventaja de las correcciones de fondo Zeeman es que opera a la misma longitud de onda que la analítica. Por el contrario, la corrección de fondo con D_2 se hace a lo largo de una banda ancha. Un fondo estructurado o no constante queda promediado en este proceso, por lo que no refleja adecuadamente la verdadera señal de fondo a la longitud de onda analítica. El algoritmo de corrección de fondo en un detector de inyección de carga ilustrado en la figura 21.18 es semejante al de corrección de fondo con D_2, pero el intervalo de longitudes de onda se restringe a las proximidades inmediatas del pico analítico, como se ve en la figura.

Límites de detección

Una definición de **límite de detección** es la concentración de un elemento que da una señal igual a tres veces el nivel de ruido pico-a-pico de la línea base (figura 21.21).[14] El nivel de ruido de la línea base se debe medir mientras se aspira en la llama un blanco.

Los límites de detección varían de un instrumento a otro. Un nebulizador ultrasónico mejora el límite de detección de algunos elementos en un factor superior a 10.

La figura 21.22 compara los límites de detección de análisis con llama, horno y plasma acoplado por inducción, en instrumentos de un mismo fabricante. Los límites de detección de los hornos son típicamente dos órdenes de magnitud inferiores (y por tanto mejores) que los observados en llama. La razón de esto es que la muestra se confina en un volumen pequeño dentro del horno durante un tiempo relativamente largo, comparado con la rapidez con que pasa por la llama. Los instrumentos considerados en la figura 21.22 tienen límites de detección en plasma acoplado por inducción intermedios entre los de la llama y del horno. En los instrumentos más corrientes, la sensibilidad del plasma acoplado por inducción se acerca a la del horno de grafito cuando se emplea un nebulizador ultrasónico y se observa el plasma axialmente.

Las disoluciones patrón comerciales de elementos para absorción atómica de llama no son siempre adecuadas para análisis con plasma y horno de grafito. Estos últimos métodos requieren grados superiores de pureza del agua y de los ácidos utilizados para preparar las disoluciones patrón, y sobre todo para diluirlas en el laboratorio. Para análisis muy sensibles, las disoluciones se preparan en recintos libres de polvo (una habitación limpia, con suministro de aire filtrado) para reducir la contaminación de fondo que *con seguridad* detectan los instrumentos.

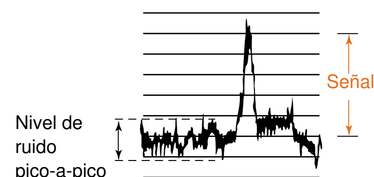


Figura 21.21 Medida del nivel de ruido pico-a-pico y nivel de señal. La señal se mide desde la base, es decir, desde el punto medio del ruido de la línea base en ese punto, que puede presentar algo de deriva. Esta muestra tiene una relación señal/ruido de 2,4.

Límites de detección (ng/mL)

Fe: 0,7 — Emisión de plasma acoplado por inducción; 5 — Absorción atómica de llama; 0,02 — Absorción atómica de horno de grafito; 0,008 — Plasma acoplado por inducción-espectrometría de masas

Elemento	Emisión de plasma acoplado por inducción	Absorción atómica de llama	Absorción atómica de horno de grafito	Plasma acoplado por inducción-espectrometría de masas
Li	0,7	2	0,1	0,0002
Be	0,07	1	0,02	0,0009
B	1	500	15	0,0008
C	10	—	—	
N				
O				
F				
Ne				
Na	3	0,2	0,005	0,0002
Mg	0,08	0,3	0,004	0,0003
Al	2	30	0,01	0,0002
Si	5	100	0,1	<0,0001
P	7	40 000	30	<0,0001
S	3	—	—	0,0001
Cl	60	—	—	—
Ar				
K	20	3	0,1	0,0002
Ca	0,07	0,5	0,01	0,007
Sc	0,3	40	—	0,0002
Ti	0,4	70	0,5	0,004
V	0,7	50	0,2	0,0003
Cr	2	3	0,01	0,0003
Mn	0,2	2	0,01	0,0002
Fe	0,7	5	0,02	0,008
Co	1	4	0,02	0,0002
Ni	3	90	0,1	0,001
Cu	0,9	1	0,02	0,0005
Zn	0,6	0,5	0,001	0,003
Ga	10	60	0,5	0,006
Ge	20	200	—	0,002
As	7	200	0,2	0,003
Se	10	250	0,5	0,05
Br	150	—	—	0,02
Kr				
Rb	1	7	0,05	0,0003
Sr	0,2	2	0,1	0,0003
Y	0,6	200	—	0,0003
Zr	2	1000	—	0,0006
Nb	5	2000	—	0,0008
Mo	3	20	0,02	0,002
Tc				
Ru	10	60	1	0,001
Rh	20	4	—	0,0003
Pd	4	10	0,3	0,001
Ag	0,8	2	0,005	0,0007
Cd	0,5	0,4	0,003	0,0008
In	20	40	1	0,0003
Sn	9	30	0,2	0,0009
Sb	9	40	0,1	0,001
Te	4	30	0,1	0,02
I	40	—	—	0,002
Xe				
Cs	40 000	4	0,2	0,0003
Ba	0,6	10	0,04	0,0003
La	1	2000	—	0,0003
Hf	4	2000	—	0,0008
Ta	10	2000	—	0,0005
W	8	1000	—	0,002
Re	3	600	—	0,0007
Os	0,2	100	—	0,002
Ir	7	400	—	0,0004
Pt	7	100	0,2	0,001
Au	2	10	0,1	0,0009
Hg	7	150	2	0,0009
Tl	10	20	0,1	0,0004
Pb	10	10	0,05	0,0006
Bi	7	40	0,1	0,0005
Po				
At				
Rn				
Ce	2	—	—	0,0003
Pr	9	6000	—	0,0002
Nd	10	1000	—	0,001
Pm				
Sm	10	1000	—	0,001
Eu	0,9	20	0,5	0,0004
Gd	5	2000	—	0,001
Tb	6	500	0,1	0,0002
Dy	2	30	1	0,0009
Ho	2	40	—	0,0002
Er	0,7	30	2	0,0007
Tm	2	900	—	0,0002
Yb	0,3	4	—	0,001
Lu	0,3	300	—	0,0002
Th	7	—	—	0,0003
Pa				
U	60	40 000	—	0,0005
Np				
Pu				
Am				
Cm				
Bk				
Cf				
Es				
Fm				
Md				
No				
Lr				

(Gris) Precisa llama N_2O/C_2H_2, y por consiguiente, se analiza mejor con plasma acoplado por inducción

(Salmón) Se analiza mejor por emisión

Figura 21.22 Límites de detección (ng/mL) en llama, horno y plasma acoplado por inducción con instrumentos de GBC Scientific Equipment, Australia. [Tomado de Flame, furnace, ICP from R. J. Gill, *Am. Lab.* November 1993, p. 24F. ICP–MS from T. T. Nham, *Am. Lab.* August 1998, p. 17A. Data for Cl, Br, and I are from note 12.] Por lo general, un análisis cuantitativo exacto sólo se puede hacer con concentraciones 10–100 veces mayores que el límite de detección.

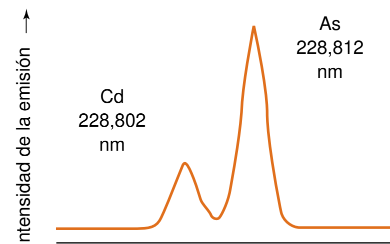


Figura 21.23 La raya del Cd a 228,802 nm interfiere con la raya del As a 228,812 nm en la mayoría de los espectrómetros. Con suficiente resolución, los dos picos se separan, y no hay interferencia. El instrumento usado para este espectro tiene un monocromador Czerny-Turner de 1 m (figura 20.5) con una resolución de 0,005 nm desde 160 a 320 nm, y de 0,010 nm desde 320 a 800 nm. [Con autorización de Jobin Yvon Horiba Group, Longjumeau Cedex, France.]

21.5 Interferencias

Una *interferencia* es cualquier efecto que cambia la señal aun cuando se mantiene invariable la concentración del analito. Las interferencias son frecuentes en espectroscopia atómica, y es fácil que pasen inadvertidas. Las interferencias se pueden corregir eliminando la causa de la interferencia, o preparando patrones que tengan la misma interferencia.

Tipos de interferencia:

- *espectral*: Señales indeseadas que se solapan con la señal del analito.
- *química*: reacciones químicas disminuyen la concentración de los átomos del analito
- *ionización*: la ionización de los átomos de analito disminuye la concentración de átomos neutros.

Tipos de interferencia

Se presentan **interferencias espectrales** cuando la señal del analito se solapa con señales debidas a otros elementos o moléculas que hay en la muestra, o con señales debidas a la llama o al horno. Las interferencias debidas a la llama se pueden eliminar usando un corrector D_2, o de Zeeman. El mejor medio para tratar solapamiento de rayas de diferentes elementos contenidos en la muestra es escoger otra longitud de onda para hacer el análisis. Los espectrómetros de alta resolución eliminan las interferencias debidas a otros elementos, resolviendo rayas cercanas (figura 21.13).

Los elementos que forman óxidos diatómicos muy estables no se atomizan por completo a la temperatura de la llama o del horno. El espectro de una molécula es mucho más ancho y complejo que el de un átomo, porque las transiciones electrónicas se combinan con transiciones vibracionales y rotacionales (apartado 18.5). El espectro ancho conduce a interferencias espectrales a muchas longitudes de onda. La figura 21.24 muestra un ejemplo de un plasma que contiene átomos de Y y Ba, así como moléculas YO. Se puede apreciar la anchura de la emisión molecular en comparación con la de emisión atómica.

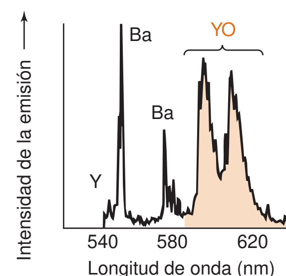


Figura 21.24 Emisión de un plasma producido por irradiación del superconductor $YBa_2Cu_3O_7$ a alta temperatura. El sólido se vaporiza por láser, y los átomos y moléculas excitados, tales como YO, emiten luz a longitudes de onda características. [Tomado de W. A. Weimer, «Plasma Emission from Laser Ablation of $YBa_2Cu_3O_7$», *Appl. Phys. Lett.*, **1988**, *52*, 2171.]

Cuando se analizan impurezas en polvo de wolframio por absorción atómica en un horno de grafito mediante muestreo directo del sólido, el WO_3 de la superficie del polvo sublima y llena el horno de vapor, creando interferencia en todas las regiones del visible y ultravioleta. Calentando el polvo bajo H_2 a 1000–1200 °C en el horno antes de la atomización, el WO_3 se reduce a W metálico y se elimina la interferencia.[7]

Las **interferencias químicas** son provocadas por cualquier componente de la muestra que pueda disminuir el grado de atomización del analito. Por ejemplo, SO_4^{2-} y PO_4^{3-} dificultan la atomización del Ca^{2+}, probablemente por formación sales no volátiles. Los **agentes liberadores** son sustancias químicas que se añaden a una muestra para disminuir una interferencia química. El EDTA y la 8-hidoxiquinoleína protegen el Ca^{2+} de efectos inter-

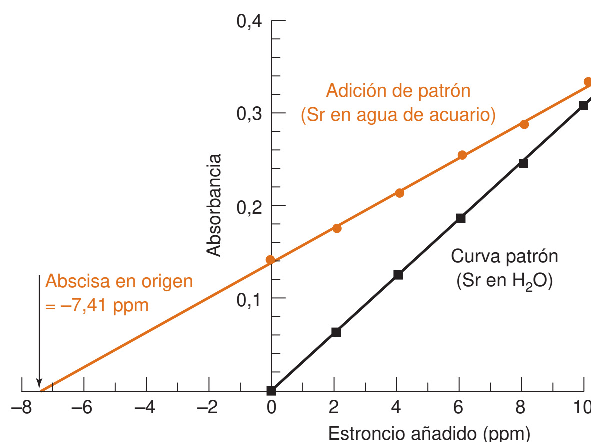


Figura 21.25 Curva de calibrado de absorción atómica del Sr añadido a agua destilada, y por adición de patrón de Sr a agua de un acuario. Todas las disoluciones se aforan a un volumen constante, de modo que las abscisas representan la concentración del Sr añadido. [Tomado de L. D. GILLES DE PELICHY, C. ADAMS y E. T. SMITH, «Analysis of Sr in Marine Aquariums by Atomic Absorption Spectroscopy», *J. Chem. Ed.,* **1997**, *74*, 1192.]

ferentes del SO_4^{2-} y del PO_4^{3-}. El La^{3+} también se puede usar como agente liberador, porque reacciona preferentemente con PO_4^{3-} , y libera el Ca^{2+}. Se recomienda una llama rica en combustible para reducir ciertas especies oxidadas de analito, que de lo contrario podrían impedir la atomización. Temperaturas altas de llama eliminan muchos tipos de interferencia química.

La **interferencia de ionización** puede ser un problema en el análisis de metales alcalinos a las temperaturas relativamente bajas de la llama y en el análisis de otros elementos a temperaturas mayores. Se puede escribir una reacción de ionización en fase gaseosa para cualquier elemento:



$$M(g) \rightleftharpoons M^+(g) + e^-(g) \qquad K = \frac{[M^+][e^-]}{[M]} \tag{21.6}$$

Como los metales alcalinos tienen los potenciales de ionización más bajos, son los que más se ionizan en una llama. A 2450 K y a una presión de 0,1 Pa, el sodio se ioniza un 5%. El potasio, que tiene un potencial de ionización más bajo, se ioniza un 33% en las mismas condiciones. Como los átomos ionizados tienen niveles de energía diferentes de los átomos neutros, la señal buscada disminuye. Indudablemente, si la señal del ion es intensa, se puede usar ésta en vez de la señal atómica.

Es una aplicación del principio de Le Châtelier a la reacción 21.6..

Un **supresor de ionización** es un elemento que se añade a la muestra para disminuir el grado de ionización del analito. Por ejemplo, en el análisis del potasio se recomienda que las disoluciones contengan 1000 ppm de CsCl, porque el Cs se ioniza más fácilmente que el K. Produciendo una gran concentración de iones en la llama, la ionización del Cs suprime la ionización del K. La supresión de ionización es deseable en una llama de baja temperatura en la que necesitamos observar los átomos neutros.

El *método de la adición de patrón* (apartado 5.3) compensa muchos tipos de interferencia al añadir cantidades conocidas de analito a la muestra de matriz compleja. Por ejemplo, la figura 21.25 muestra el análisis de estroncio en el agua de un acuario por el método de adición de patrón. La pendiente de la curva de adición de patrón es 0,018 8 unidades de absorbancia/ppm. Si en su lugar se añade estroncio a agua destilada, la pendiente es de 0,030 8/0,018 8 unidades de absorbancia/ppm. Es decir, en agua destilada, la absorbancia aumenta 0,030 8/0,018 8 = 1,64 veces más que en agua del acuario por cada adición de patrón de estroncio. Se atribuye la menor respuesta en agua del acuario a la interferencia producida por otras especies presentes. El valor absoluto de la ordenada en abscisas de la curva de adición de patrón, 7,41 ppm, es una medida fiable del estroncio en el acuario. Si hubiéramos medido sólo la absorción atómica del estroncio en el agua del acuario y hubiéramos usado la curva de calibrado con agua destilada, habríamos sobreestimado la concentración de estroncio en un 64%.

Ventajas del plasma acoplado por inducción

Un plasma de Ar acoplado por inducción elimina muchas interferencias habituales.[15] El plasma es dos veces más caliente que una llama convencional, y el tiempo de residencia en

Tabla 21.4 **Comparación de métodos de análisis atómico**

	Absorción de llama	Absorción de horno	Emisión de plasma	Plasma–espectrometría de masas
Límites de detección (ng/g)	10–1000	0,01–1	0,1–10	0,000 01–0,000 1
Intervalo lineal	10^2	10^2	10^5	10^8
Precisión				
a corto plazo (5–10 min)	0,1–1%	0,5–5%	0,1–2%	0,5–2%
a largo plazo	1–10%	1–10%	1–5%	<5%
Interferencias				
espectrales	muy pocas	muy pocas	muchas	pocas
químicas	muchas	muchísimas	muy pocas	algunas
de masas	—	—	—	muchas
Rapidez del análisis	10–15 s/elemento	3–4 min/elemento	6–60 elementos/min	todos los elementos en 2–5 min
Sólidos disueltos	0,5–5%	>20% compuestos acuosos y sólidos	1–20%	0,1–0,4%
Volumen de muestra	grande	muy pequeña	media	media
Coste de adquisición	1	2	4–9	10–15

la llama es unas dos veces mayor. Por consiguiente, la atomización del analito es más completa y la señal es por tanto mayor. La formación de óxidos e hidróxidos de analito es despreciable. El plasma está notablemente libre de radiación de fondo a 15–35 mm por encima de la bobina de carga donde se observa la emisión de la muestra.

En espectroscopia de emisión de llama, la concentración de átomos excitados electrónicamente en la parte exterior más fría de la llama es menor que en la parte central más caliente. La emisión de la región central es absorbida por la región exterior. Esta **autoabsorción** aumenta al aumentar la concentración del analito y da origen a curvas de calibrado no lineales. En un plasma, la temperatura es más uniforme, y la autoabsorción no es tan importante. Las curvas de calibrado de emisión por plasma son lineales por encima de cinco órdenes de magnitud. En las llamas y hornos, el intervalo lineal abarca sólo alrededor de dos órdenes de magnitud. En plasma acoplado por inducción combinado con espectrometría de masas el intervalo lineal es de ocho órdenes de magnitud (tabla 21.4).

21.6 Plasma acoplado por inducción-espectometría de masas

La energía de ionización del Ar es 15,8 electronvoltios (eV) que es mayor que la de todos los elementos, excepto He, Ne y F. En un plasma Ar los elementos se pueden ionizar por colisión con Ar^+, con átomos de Ar excitados o con electrones energetizados. En espectroscopia de emisión atómica normalmente se observan los átomos neutros más abundantes, M. Sin embargo, el plasma se puede dirigir a un espectrómetro de masas (capítulo 22), que separa y mide los iones según su relación masa/carga.[16]

El perfil de los elementos traza presente en los dientes que aparece al principio de este capítulo se obtuvo por plasma acoplado por inducción-espectrometría de masas. La figura 21.26 muestra un ejemplo de cómo se extrajeron trazas metálicas de granos de café, con ácido nítrico de calidad, y el extracto acuoso se analizó por espectrometría de masas conectado a un plasma acoplado por inducción-espectrometría de masas. El extracto de café de cada grano contiene ~15 ng de Pb/mL. Sin embargo, los granos de Cuba también contienen Hg a una concentración similar a la del Pb.

La dificultad de introducir una muestra en un espectrómetro de masas es que el espectrómetro exige un alto grado de vacío para evitar las colisiones entre los iones y las moléculas del gas de fondo, que desviarían la trayectoria de los iones en el campo magnético. La figura 21.27 muestra un ejemplo de una interfase entre un plasma Ar horizontal y un espectrómetro de masas. El plasma de la izquierda se dirige a un cono de muestreo de Ni, enfriado por agua, que tiene un orificio de 1 mm de diámetro, y a través del cual puede

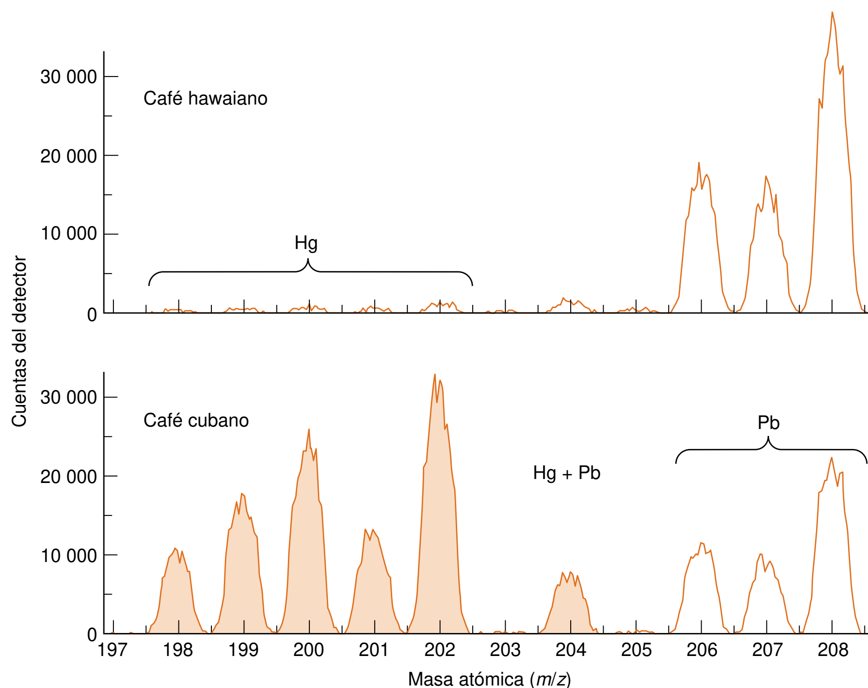


Figura 21.26 Perfil elemental parcial de granos de café por plasma acoplado por inducción-espectrometría de masas. Los dos tipos de granos tienen un contenido parecido de Pb, pero los granos de café cubano tienen mucho mayor contenido de Hg que los granos hawaianos. No se ha restado el blanco de ningún espectro, de manera que la pequeña cantidad de Hg en el espectro de arriba podría ser del blanco. [Cortesía de G. S. Ostrom y M. D. Seltzer, Michelson Laboratory, China Lake, CA.]

pasar una fracción del plasma. Detrás del cono de muestreo hay un cono de selección, enfriado también por agua, que tiene un orificio aún más pequeño. Las lentes de extracción que hay detrás del cono de selección tienen un potencial muy negativo para atraer los iones positivos del plasma. Se reduce la presión en cada fase sucesiva del instrumento.

El Ar es un gas «inerte», prácticamente sin reactividad química. Sin embargo, Ar^+ tiene la misma configuración electrónica que Cl, y su comportamiento químico es semejante al de los halógenos.

Los iones procedentes del cono de selección entran en una celda o cámara de colisión que puede contener H_2 o He. La celda de colisión conduce los iones a la entrada del separador de masas, y reduce la dispersión de energías cinéticas de los iones en un factor de 10. Lo que es más importante, los iones moleculares, como Ar_2^+, ArO^+ y $ArCl^+$, se disocian cuando chocan con el gas de la celda de colisión. Si estas especies no se disociasen, podrían interferir en el análisis de elementos de la misma masa. Por ejemplo, $^{40}Ar^{16}O^+$ tiene casi la misma masa que $^{56}Fe^+$, y $^{40}Ar_2^+$ tiene aproximadamente la misma masa que $^{80}Se^+$. La interferencia por iones de masa semejante se llama **interferencia isobárica**. El $^{138}Ba^{2+}$ interfiere con $^{69}Ga^+$; porque los dos tienen aproximadamente la misma relación masa/carga (138/2 = 96/1). Los espectrómetros de masas de gran resolución[17] eliminan las interferencias isobáricas separando especies tales como $^{40}Ar^{16}O^+$ y $^{56}Fe^+$, pero la mayoría

$^{40}Ar^{16}O^+$ y $^{56}Fe^+$ difieren en 0,02 unidades atómicas.

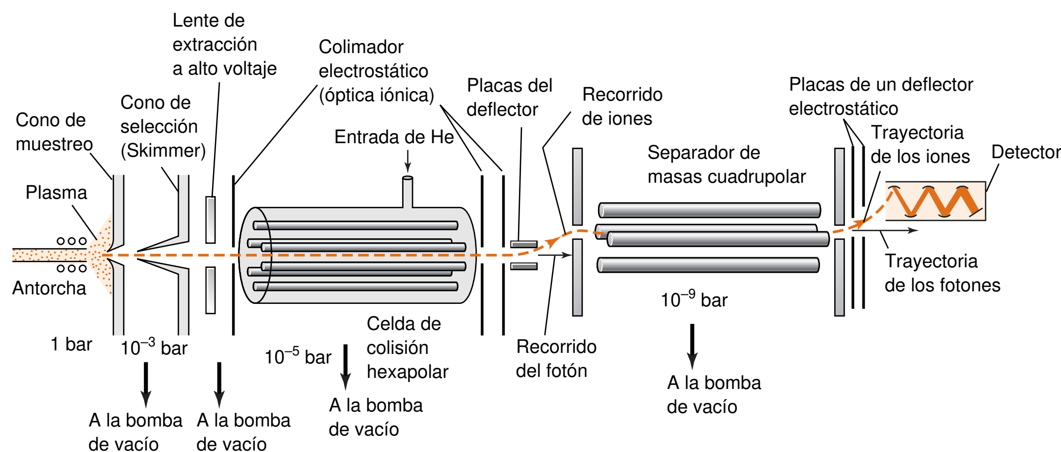


Figura 21.27 Interfaz entre un plasma acoplado por inducción y un espectrómetro de masas. [Con autorización de TJA Solutions, Franklin, MA.] El capítulo 22 trata de la espectrometría de masas.

de los equipos no tiene suficiente resolución para separar estas especies. Utilizando una celda de colisión, los iones se separan en un espectrómetro de masas. Los iones son desviados hacia al detector en la parte derecha del diagrama, y los fotones procedentes del plasma que pasan por el espectrómetro de masas no llegan al detector. Los fotones que inciden en el detector generan una señal.

En elementos que tienen varios isótopos se puede comprobar interferencias isobáricas midiendo las relaciones isotópicas. Por ejemplo, si la relación de isótopos del selenio concuerda con la natural ($^{74}Se : ^{76}Se : ^{77}Se : ^{80}Se : ^{82}Se = 0{,}008\,7 : 0{,}090 : 0{,}078 : 0{,}235 : 0{,}498 : 0{,}092$), es improbable que haya interferencia en cualquiera de estas masas.

La figura 21.22 y tabla 21.2 muestran que el límite de detección en espectrometría de masas con plasma acoplado por inducción es menor que el de espectroscopia atómica. Los límites de detección son suficientemente bajos para evaluar la pureza de reactivos ordinarios, del material de vidrio y de los procedimientos analíticos. Las disoluciones se deben preparar a partir de agua extremadamente pura y de HNO_3 de calidad para trazas metálicas, en recipientes de teflón o polietileno protegidos del polvo. No se utiliza el HCl ni el H_2SO_4, porque crean interferencias isobáricas. La interfase del espectrómetro de masas y el plasma de ordinario no puede tolerar concentraciones elevadas de sólidos disueltos, porque tienden a obstruir el orificio del cono de muestreo. El plasma reduce la materia orgánica a carbón, que puede obstruir el orificio. La materia orgánica se puede analizar si se inyecta algo de O_2 en el plasma para oxidar el carbón.

Los efectos de matriz sobre la producción de iones en el plasma son importantes, y por tanto los patrones de calibración deben estar preparados en la misma matriz que los problemas. Alternativamente, se pueden usar patrones internos si tienen aproximadamente la misma energía de ionización que el analito. Por ejemplo, el Tm se puede usar como patrón interno del U. Las energías de ionización de estos dos elementos son 5,81 y 6,08 eV, respectivamente, de modo que se ionizan casi en la misma extensión en diferentes matrices. Si es posible, se escogen estándares internos que tengan un solo isótopo mayoritario de forma que se obtenga la máxima respuesta.

Términos importantes

Absorción atómica	Efecto Doppler	Interferencia isobárica	Nebulización
Aerosol	Emisión atómica	Interferencia química	Plasma
Agente liberador	Ensanchamiento por presión	Lámpara de cátodo hueco	Plasma acoplado por inducción
Atomización	Fluorescencia atómica	Límite de detección	Principio de incertidumbre de Heisenberg
Autoabsorción	Horno de grafito	Matriz	Supresor de ionización
Corrección de fondo	Interferencia de ionización	Mechero de premezcla	
Distribución de Boltzmann	Interferencia espectral	Modificador de matriz	

Resumen

En espectroscopia atómica se mide la absorción, emisión o fluorescencia de átomos en estado gaseoso. Los líquidos se pueden atomizar con una llama, un horno o un plasma. La temperatura de la llama normalmente se encuentra entre los 1300 y 3400 K. La elección del combustible y del oxidante determina la temperatura de la llama e influye en el grado de interferencias espectrales, químicas o de ionización que se presentarán. La inestabilidad de la temperatura afecta a la atomización en absorción atómica, y ejerce una influencia todavía mayor en emisión atómica, porque la población en estado excitado varía exponencialmente con la temperatura. Un horno de grafito calentado eléctricamente necesita menos muestra que una llama y tiene límites de detección más bajos. En un plasma acoplado por inducción, una bobina de inducción de radiofrecuencia calienta los iones Ar^+ a 6000 K–10 000 K. A esta temperatura tan alta se observa la emisión de átomos y iones excitados electrónicamente. En un plasma acoplado por inducción existen pocas interferencias químicas, la temperatura es muy estable y se observa poca autoabsorción.

La espectroscopia de emisión de plasma no necesita una fuente de luz y es capaz de medir unos 70 elementos simultáneamente con un detector de inyección de carga. La corrección de fondo de un pico de emisión dado se lleva a cabo restando las intensidades de los píxeles vecinos registrados en el detector. Los mejores límites de detección se obtienen dirigiendo el plasma a un espectrómetro de masas, que separa y mide los iones procedentes del plasma. En espectroscopia de absorción atómica de llama y horno, una lámpara de cátodo hueco fabricada con el elemento del analito suministra rayas espectrales más estrechas que las del vapor atómico. La anchura de raya natural de las rayas atómicas está limitada por el principio de incertidumbre de Heisenberg. Las rayas en una llama, horno o plasma se ensanchan en un factor entre 10 y 100 por efecto

Doppler y por colisiones atómicas. Es posible corregir la emisión de fondo de la llama, bien aplicando intermitentemente impulsos eléctricos a la lámpara, bien interrumpiendo mecánicamente el haz. La dispersión de luz y el fondo espectral se pueden restar midiendo la absorción de una lámpara de D_2, o mediante un corrector de fondo Zeeman, el cual, mediante un campo magnético, hace que los niveles atómicos de energía estén alternativamente en resonancia o no con la frecuencia de la lámpara. Las interferencias químicas se pueden reducir añadiendo agentes liberadores que impiden que el analito reaccione con especies interferentes. Las interferencias de ionización en llamas se eliminan añadiendo elementos fácilmente ionizables, como el Cs.

Ejercicios

21.A. Se determinó Li por emisión atómica, usando el método de adiciones de patrón. A partir de los datos de la tabla, usar un gráfico semejante a la figura 5.7 para hallar la concentración de Li en la muestra pura. El estándar de Li contenía 1,62 μg de Li/mL.

Muestra (mL)	Estándar (mL)	Volumen final (mL)	Intensidad de emisión (unidades arbitrarias)
10,00	0,00	100,0	309
10,00	5,00	100,0	452
10,00	10,00	100,0	600
10,00	15,00	100,0	765
10,00	20,00	100,0	906

21.B. Se usó Mn como estándar interno para determinar Fe por absorción atómica. Una mezcla estándar que contenía 2,00 μg de Mn/mL y 2,5 μg de Fe/mL dio un cociente (señal Fe/señal Mn) = 1,05/1,00. Se preparó una mezcla de 6,00 mL, mezclando 5,00 mL de disolución desconocida de Fe con 1,00 mL de otra que contenía 13,5 μg Mn/mL. La absorbancia de esta mezcla a la longitud de onda del Mn fue 0,128, y la absorbancia a la longitud de onda del Fe 0,185. Hallar la molaridad de la disolución problema de Fe.

21.C. Una disolución de 0,048 5 μg de Fe/mL dio la señal de absorción atómica que se muestra en la figura de la derecha en un horno de grafito. Estimar el límite de detección del Fe.

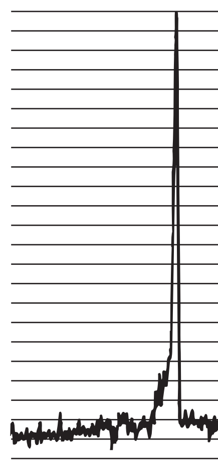


Figura para el ejercicio 21.C.

21.D. La medida del Li en una salmuera (agua salina) se usa por los geoquímicos como medio para determinar el origen de este fluido en los campos petrolíferos. La emisión y absorción atómica de llama del Li está sujeta a la interferencia debida a la dispersión, ionización, y emisión espectral de otros elementos. El análisis por absorción atómica de muestras replicadas de un sedimento marino dio los resultados que aparecen en la tabla.

a) Sugerir una razón de la concentración aparentemente en aumento de las muestras 1 a 3.

b) ¿Por qué las muestras 4 y 6 dan un resultado casi constante?

c) ¿Qué valor se debería dar como el más fiable de la concentración real del Li en la muestra?

Muestra y tratamiento	Li encontrado (μg/g)	Método analítico	Tipo de llama
1. Ninguno	25,1	curva estándar	air/C_2H_2
2. Con dilución de 1/10 con agua	64,8	curva estándar	air/C_2H_2
3. Con dilución de 1/10 con agua	82,5	adición de estándar	air/C_2H_2
4. Ninguno	77,3	curva estándar	N_2O/C_2H_2
5. Con dilución de 1/10 con agua	79,6	curva estándar	N_2O/C_2H_2
6. Con dilución de 1/10 con agua	80,4	adición de estándar	N_2O/C_2H_2

Datos tomados de B. Baraj, L. F. H. Niencheski, R. D. Trapaga, R. G. França, V. Cocoli y D. Robinson, «Interference in the Flame Atomic Absorption Determination of Li», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1999**, *364*, 678.

Problemas

Técnicas de espectroscopia atómica

21.1. ¿En qué técnica es más crítica la estabilidad de la temperatura de la llama, en absorción atómica o emisión atómica?

21.2. Indicar las ventajas y desventajas del horno en comparación con la llama en espectroscopia atómica de absorción.

21.3. La figura 21.10 muestra un perfil de temperatura de un análisis por absorción atómica en horno de grafito. Explicar la finalidad de cada parte del perfil de calefacción.

21.4. Indicar las ventajas y desventajas del plasma acoplado por inducción comparada con la espectroscopia atómica convencional de llama.

21.5. Explicar qué significa el efecto Doppler. Razonar por qué aumenta el ensanchamiento Doppler cuando aumenta la temperatura y disminuye la masa en la ecuación 21.5.

21.6. Explicar cómo funcionan las siguientes técnicas de corrección de fondo: ***a)*** interrupción del haz; ***b)*** lámpara de deuterio; ***c)*** Zeeman.

21.7. Explicar qué significa interferencia espectral, química y de ionización.

21.8. Las concentraciones (pg/g de nieve) de metales determinados por fluorescencia atómica en la capa de hielo Agassiz en Groenlandia durante el periodo 1988-1992 son[18] Pb, $1{,}0_4$ ($\pm 0{,}1_7$) $\times 10^2$; Tl, $0{,}43 \pm 0{,}08_7$; Cd, $3{,}5 \pm 0{,}8_7$; Zn, $1{,}7_4$ ($\pm 0{,}2_6$) $\times 10^2$; Al, $6{,}_1$ ($\pm 1{,}_7$) $\times 10^3$. El valor anual medio de nevadas fue de 11,5 g/cm^2. Calcular el flujo anual de cada metal en unidades de ng/cm^2. Flujo significa cuánto metal se deposita en la tierra por cm^2.

21.9. Calcular la longitud de onda (nm) de los átomos excitados que se encuentran a $3{,}371 \times 10^{-19}$ J por molécula por encima del estado fundamental.

21.10. Deducir las entradas de 500 nm de la tabla 21.3. ¿Cuál sería el valor de N^*/N_0 a 6000 K si $g^* = 3$ y $g_0 = 1$?

21.11. Calcular la anchura de raya por efecto Doppler de la raya 589 nm de Na y de la raya 254 nm del Hg, ambas a 2000 K.

21.12. El primer estado excitado del Ca se alcanza por absorción de luz de 422,7 nm.
a) ¿Cuál es la diferencia de energía (kJ/mol) entre el estado fundamental y los estados excitados?
b) Las degeneraciones relativas del Ca son $g^*/g_0 = 3$. ¿Cuál es la relación N^*/N_0 a 2500 K?
c) ¿En qué proporción cambiará esta relación si se da un aumento de 15 K de temperatura?
d) ¿Cuál es la relación N^*/N_0 a 6000 K?

21.13. Un *electrón voltio* (eV) es el cambio de energía de un electrón que se mueve bajo una diferencia de potencial de 1 voltio:

$$\begin{aligned} eV &= (1{,}602 \times 10^{-19}\ C)(1\ V) \\ &= 1{,}602 \times 10^{-19}\ J \text{ por electrón} \\ &= 96{,}49\ kJ \text{ por mol de electrones} \end{aligned}$$

Usar la distribución de Boltzman para llenar la tabla contigua, y explicar por qué no se observa fácilmente Br en absorción atómica o emisión atómica.

Elemento:	Na	Cu	Br
Energía del estado excitado(eV):	2,10	3,78	8,04
Longitud de onda (nm):			
Relación de degeneración (g^*/g_0):	3	3	2/3
N^*/N_0 en la llama a 2600 K:			
N^*/N_0 en el plasma a 6000 K:			

21.14. En el texto se explica que un modificador de matriz puede evitar la evaporación prematura del Al en un horno, manteniendo al Al en forma de Al_2O_3. Otro tipo de modificador de matriz impide pérdidas de señal del átomo X, que fácilmente forma el carburo XC en un horno de grafito (que es una fuente de carbono). Por ejemplo, añadiendo itrio a un muestra que contiene Ba la señal del éste último aumenta en un 30%. La energía de disociación del enlace YC es mayor que la de BaC. Explicar por qué aumenta la señal del Ba.

Análisis cuantitativo por espectroscopia atómica

21.15. ¿Por qué es más apropiado para análisis cuantitativo un estándar interno cuando se prevén pérdidas inevitables durante la preparación de la muestra?

21.16. *Adición de patrón.* Se mezcla una muestra problema que contiene el elemento X con alícuotas de una disolución patrón del mismo elemento para determinarlo por espectroscopia atómica. La disolución estándar contiene 1000,0 μg de X por mililitro.

Volumen de muestra (mL)	Volumen de patrón (mL)	Volumen total (mL)	Absorbancia
10,00	0	100,0	0,163
10,00	1,00	100,0	0,240
10,00	2,00	100,0	0,319
10,00	3,00	100,0	0,402
10,00	4,00	100,0	0,478

a) Calcular la concentración (μg X/mL) del patrón añadido en cada disolución.
b) Preparar un gráfico semejante al de la figura 5.7 para determinar la concentración de X en la muestra problema.

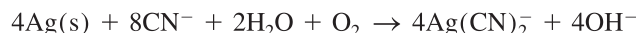
21.17. *Patrón interno.* Se prepara una disolución mezclando 10,00 mL de muestra (X) y 5,00 mL de patrón (S) de una concentración 8,24 μg S/mL, y diluyendo a 50,0 mL. El cociente de señales medidas (señal debida a X/señal debida a S) fue 1,690/1,000.
a) En un análisis aparte se encontró que para concentraciones de X y S iguales el cociente de señales era 0,930/1,000. Hallar la concentración de X en la muestra problema.
b) Responder a la misma pregunta si para una concentración de X 3,42 veces mayor que la de S, el cociente de señales también hubiese sido de 0,930/1,000.

21.18. Una serie de patrones de potasio dieron las siguientes intensidades de emisión a 404,3 nm. Hallar la concentración de potasio de la muestra problema.

Muestra (μg K/mL)	Emisión relativa
Blanco	0
5,00	124
10,00	243
20,0	486
30,0	712
Muestra	417

21.19. El cianuro libre de una disolución acuosa se puede determinar indirectamente por absorción atómica basándose en su capacidad de

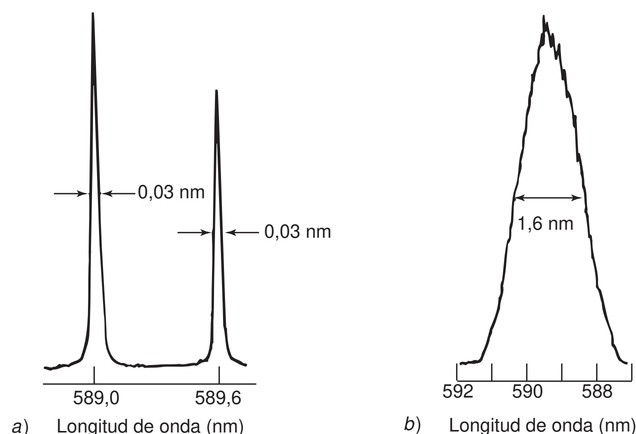
disolver plata al hacerla pasar a través de una membrana porosa de plata a pH 12:[19]



$$4Ag(s) + 8CN^- + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4Ag(CN)_2^- + 4OH^-$$

Una serie de patrones de plata dieron una curva de calibrado lineal en absorción atómica de llama con una pendiente de 807 unidades por ppm de Ag en el patrón. (Las unidades de absorbancia son arbitrarias, y los ppm son μg de Ag/mL). Una disolución de concentración desconocida de cianuro pasada por la membrana de plata dio una lectura de 198 unidades. Hallar la molaridad de CN^- de la disolución.

21.20. Las figuras de la derecha representan los espectros de excitación por láser y emisión de fluorescencia atómica del sodio en llama aire-acetileno. El espectro de *excitación* se obtiene variando la longitud de onda del láser (de ancho de banda 0,03 nm), manteniendo fijo el monocromador del detector a 589,0 nm. El espectro de *emisión* se obtuvo fijando el láser a 589,0 nm, y variando la longitud de onda del monocromador del detector. Explicar por qué el espectro de emisión tiene una banda ancha, mientras que el de excitación presenta dos rayas intensas. ¿Por qué las rayas de excitación son mucho más estrechas que la banda del monocromador del detector?



Espectros de excitación y de emisión de fluorescencia de las dos rayas D del sodio en una llama aire-acetileno. *a*) El espectro de excitación se obtiene variando la longitud de onda del láser. *b*) El espectro de emisión, variando la del monocromador del detector. La anchura de rendija del monocromador es la misma para los dos espectros. [Tomado de S. J. Weeks, H. Haraguchi y J. D. Winefordner, «Improvement of Detection Limits in Laser-Excited Atomic Fluorescence Flame Spectrometry», *Anal. Chem.* **1978**, *50*, 360.]

Prácticas de laboratorio

V. T. Breslin y S. A. Sañudo-Wilhelmy, «The Lead Project: An Environmental Instrumental Analysis Case Study», *J. Chem. Ed.*, **2001**, *78*, 1647.

K. S. Kostecka, «Atomic Absorption Spectroscopy of Calcium in Foodstuffs in Non-Science-Major Courses», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 1321.

S. A. Mabury, D. Mathers, D. A. Ellis, P. Lee, A. M. Marsella y M. Douglas, «An Undergraduate Experiment for the Measurement of Trace Metals in Core Sediments by ICP-AES and GFAAS», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 1611.

R. J. Stolzberg, «Optimizing Signal-to-Noise Ratio in Flame Atomic Absorption Spectrophotometry Using Sequential Simplex Optimization», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 834.

B. P. Buffin, «Removal of Heavy Metals from Water: An Environmentally Significant Atomic Absorption Spectrometry Experiment», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 1678.

R. John y D. Lord, «Determination of Anionic Surfactants Using Atomic Absorption Spectrometry and Anodic Stripping Voltammetry», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 1256.

R. S. Woosley y D. J. Butcher, «Chemical Analysis of an Endangered Conifer», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 1592.

M. N. Quigley y F. Vernon, «Determination of Trace Metal Ion Concentrations in Seawater», *J. Chem. Ed.*, **1996**, *73*, 671.

P. G. Markow, «Determining the Lead Content of Paint Chips», *J. Chem. Ed.*, **1996**, *73*, 178.

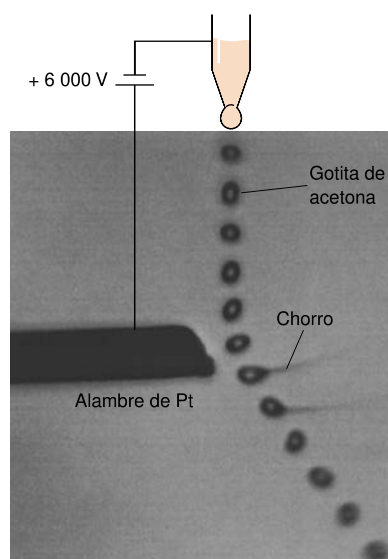
R. J. Kieber y S. B. Jones, «An Undergraduate Laboratory for the Determination of Sodium, Potassium y Chloride», *J. Chem. Ed.*, **1994**, *71*, A218.

M. A. Williamson, «Determination of Copper by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry», *J. Chem. Ed.*, **1989**, *66*, 261.

Espectrometría de masas

22

Electronebulización



Desvío y desintegración de gotitas líquidas al pasar junto a un alambre que se encuentra a +6000 V. [Tomado de D. B. HAGER y N. J. DOVICHI, «Behavior of Microscopic Liquid Droplets Near a Strong Electrostatic Field: Droplet Electrospray», *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 1593. Ver también D. B. HAGER, N. J. DOVICHI, J. KLASSEN y P. KEBARLE, «Droplet Electrospray Mass Spectrometry», *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 3944.]

En la espectrometría de masas se utiliza la *electronebulización* para expulsar hacia la fase gaseosa moléculas de proteínas cargadas. En el experimento que se muestra, gotitas de acetona de un diámetro de 16 μm caen delante de un alambre de Pt, que se mantiene a +6000 V respecto a la boquilla de salida de las gotitas. Este elevado voltaje crea una descarga eléctrica con corona brillante (un plasma contiene electrones y iones positivos) alrededor del alambre, pero la descarga no se ve en esta foto. Las gotitas que atraviesan la descarga se cargan positivamente, y son repelidas por el alambre de forma que desvían su trayectoria hacia la derecha. Cuando pasan cerca del alambre gotitas cargadas positivamente, se observa una fina corriente de líquido que se aleja del alambre cargado positivamente. Las gotitas microscópicas de este fino nebulizado se evaporan rápidamente. Si el líquido fuera una disolución acuosa de proteínas el agua se evaporaría y dejaría moléculas de proteína cargadas en la fase gaseosa.

La *espectrometría de masas* ha sido durante mucho tiempo una herramienta para determinar isótopos y descifrar estructuras orgánicas. La introducción al capítulo 1 y el recuadro 18-3 ilustran la cantidad de información medioambiental que se puede conseguir a partir de medidas de isótopos. La espectrometría de masas es actualmente el detector más potente en cromatografía, porque el espectrómetro de masas es capaz de detectar bajas concentraciones de analito, suministra información tanto cualitativa como cuantitativa sobre los compuestos que eluyen de una columna, y puede distinguir diferentes sustancias que tienen el mismo tiempo de retención. Actualmente la espectrometría de masas se utiliza para estudiar la secuencia de aminoácidos en proteínas, de ácidos nucleicos en DNA y las estructuras complejas de hidratos de carbono.

Francis W. Aston (1877-1945) construyó en 1919 un «espectrógrafo de masas», que podía separar iones que diferían en sólo 1% de masa, y los enfocaba en una placa fotográfica. Al poco tiempo, Aston encontró que el neón consta de 2 isótopos (^{20}Ne y ^{22}Ne), y llegó a descubrir 212 de los 281 isótopos que se presentan naturalmente. Recibió el premio Nobel de Química en 1922.

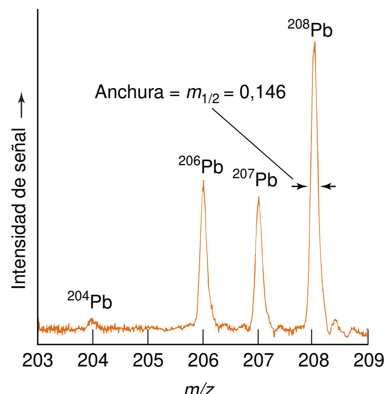


Figura 22.1 Espectro de masas que muestra los isótopos naturales del plomo observados como una impureza del bronce. [Tomado de Y. SU, Y. DUAN y Z. JIN, «Development and Evaluation of a Glow Discharge Microwave-Induced Plasma Tandem Source for Time-of-Flight Mass Spectrometry», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 5600.] La variabilidad de las abundancias isotópicas del plomo en fuentes naturales es la causa de la gran incertidumbre de su masa atómica (207,2 ± 0,1), como aparece en la tabla periódica en las guardas delanteras del libro.

22.1 ¿Qué es la espectrometría de masas?

La **espectrometría de masas** es una técnica para estudiar las masas de átomos, moléculas o fragmentos de moléculas.[1] Para obtener un espectro de masas, las moléculas gaseosas o las especies desorbidas de fases condensadas se ionizan, los iones se aceleran en un campo eléctrico y a continuación se separan según su relación masa/carga (m/z). Si todas las cargas son $+1$, $m/z = m$. El **espectro de masas** de la figura 22.1 es un gráfico que representa la respuesta del detector frente a m/z. Este espectro muestra cuatro isótopos naturales de plomo, separados como iones Pb^+. Teóricamente, el área debajo de cada pico es proporcional a la abundancia de cada isótopo. El recuadro 22.1 define la *masa nominal*, que es la masa de la que hablamos normalmente en este capítulo.

La figura 22.2 muestra un **espectrómetro de masas de sector magnético**, que utiliza un campo magnético para seleccionar iones de una determinada m/z, pasándolos de la fuente de iones al detector.[2] El espectro de masas se obtiene modificando sucesivamente la fuerza del campo magnético. Las moléculas gaseosas que entran por la parte superior izquierda se convierten en iones (normalmente positivos), que son acelerados por un campo eléctrico, y que pasan al tubo analizador donde quedan sometidos a un campo magnético perpendicular a la dirección de su trayectoria. El tubo se mantiene a un alto grado de vacío ($\sim 10^{-5}$ Pa), de forma que los iones no se desvían por colisiones con moléculas del gas de fondo. El campo magnético desvía los iones hacia el detector situado en el extremo del tubo (ver recuadro 22.2). Los iones más pesados no se desvían suficientemente, y los iones más ligeros se desvían demasiado.

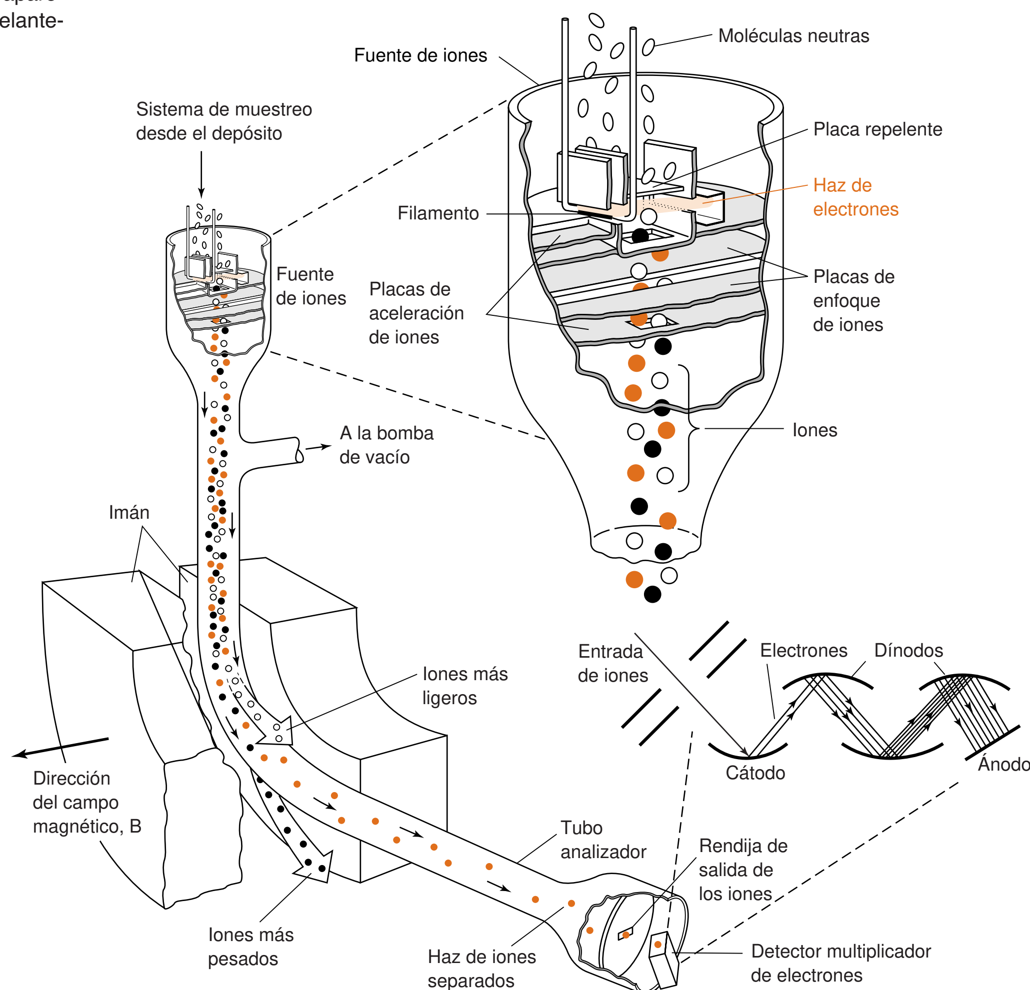


Figura 22.2 Espectrómetro de masas de sector magnético. [Adaptado de F. W. MCLAFFERTY, *Interpretation of Mass Spectra* (Nueva York: Benjamin, 1966).]

En el detector *multiplicador de electrones*, cada ion que llega desencadena una cascada de electrones, del mismo modo que un fotón lo hace en un tubo fotomultiplicador (figura 20.12). En un multiplicador de electrones una serie de dínodos multiplica el número de electrones por $\sim 10^5$ antes de llegar al ánodo, donde se mide la corriente. El espectro de masas muestra la corriente del detector en función de la m/z seleccionada por el campo magnético.

Los espectrómetros de masas operan de la misma manera con iones negativos y positivos, con sólo invertir el voltaje cuando se forman y detectan los iones. Para detectar iones negativos, se coloca un *dínodo de conversión* a un potencial positivo antes del detector convencional. Cuando este dínodo recibe los impactos de iones negativos, libera iones positivos, que son acelerados dentro del multiplicador de electrones, amplificando así la señal.

Ionización electrónica

Las moléculas que entran en la fuente de ionización de la figura 22.2 se convierten iones por **ionización electrónica**. Los electrones emitidos por un filamento caliente (como el de una bombilla) son acelerados a través de un potencial de 70 V antes de que interactúen con las moléculas que entran. Algunas moléculas (~0,01%) de analito (M) absorben entre 12 y 15 eV, que es suficiente para su ionización:



$$\underset{}{M} + \underset{70\text{ eV}}{e^-} \rightarrow \underset{\text{Ion molecular}}{M^{+\bullet}} + \underset{\sim 55\text{ eV}}{e^-} + \underset{0{,}1\text{ eV}}{e^-}$$

Casi todas las moléculas estables tienen un número par de electrones. Cuando se pierde un electrón, el catión que resulta con un electrón desapareado se designa por $M^{+\bullet}$, el **ion molecular**. Después de la ionización, el ion $M^{+\bullet}$ normalmente tiene suficiente energía interna residual (~1 eV) para romperse en fragmentos.

La fuente de iones tiene una placa repulsora, que se encuentra a un pequeño potencial positivo, y que empuja los iones hacia el tubo analizador, y asimismo, unas placas focalizadoras, que se encuentran también a un pequeño potencial, y que focalizan el haz de iones. Aplicando un alto voltaje (~1000 –10 000 V) a las placas de aceleración, los iones positivos adquieren una gran velocidad a medida que pasan de la fuente de iones al campo magnético, antes de ser repelidos por la base del cañón iónico.

La energía cinética de los electrones de 70 eV es mucho mayor que la energía de ionización de las moléculas con las que colisionan. Consideremos la molécula de formaldehído de la figura 22.3, cuyos orbitales moleculares se ven en la figura 18-10. Los electrones que se pierden más fácilmente son los procedentes del orbital no enlazante («pares solitarios»), localizados en el oxígeno, de una energía de 11,0 eV. Esto significa que 11,0 eV es suficiente para eliminar un electrón no enlazante del formaldehído. Para eliminar un electrón π enlazante de una molécula de formaldehído se requieren 14,1 eV, y para eliminar el electrón de máxima energía s enlazante de la molécula neutra se requieren 15,9 eV.

La interacción con electrones de 70 eV eliminará con muchísima probabilidad los electrones que tienen la mínima energía de ionización. El ion molecular resultante, $M^{+\bullet}$, puede tener un exceso tan grande de energía que se rompa en fragmentos, hasta tal grado que el pico de $M^{+\bullet}$ puede ser pequeño e incluso estar ausente en un espectro de masas. El espectro de masas

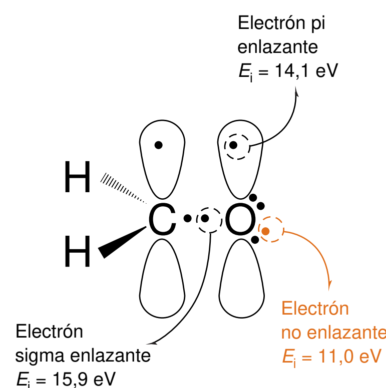


Figura 22.3 Energías de ionización de los electrones de valencia del formaldehído. [Datos tomados de C. R. BRUNDLE, M. B. ROBIN, N. A. KUEBLER y H. BASCH, «Perfluoro Effects in Photoelectron Spectroscopy», *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 1451.]
Otras energías de primera ionización:

$CH_3CH_2CH_2CH_3$	10,6 eV (sigma)
$CH_2{=}CHCH_2CH_3$	9,6 eV (pi)
$(CH_3CH_2)_2\ddot{O}$	9,6 eV (no enlazante)
(piperidina, $\ddot{N}H$)	8,6 eV (no enlazante)
(benceno)	9,2 eV (pi)

Recuadro 22.1 Masas moleculares y masas nominales

La **masa atómica** es la media ponderada de las masas de los isótopos de un elemento. El bromo consta de un 50,69% de ^{79}Br, con una masa de 78,918 34 Da, y un 49,31% de ^{81}Br, con una masa de 80,916 29 Da. Por tanto, su masa es (0,506) (78,918 34) + (0,493) (80,916 29) = 79,904. La unidad de masa atómica es el Dalton, Da, definido como 1/12 de la masa del ^{12}C. Los espectrometristas de masas prefieren el símbolo «u», que significa unidad de masa atómica unificada. Da y u con sinónimos. En este libro se mantiene el símbolo Da.

La **masa molecular** de una molécula o ion es la suma de las masas atómicas que aparecen en la tabla periódica. Para el bromoetano, C_2H_5Br, la masa molecular es (2 × 12,010 7) + (5 × 1,007 94) + (1 × 79,904) = 108,965.

La **masa nominal** de una molécula o ion es la masa *entera* de la especie con el isótopo más abundante de cada uno de sus átomos constituyentes. En el caso del carbono, hidrógeno y bromo, los isótopos más abundantes son ^{12}C, ^{1}H y ^{79}Br. Por tanto, la masa nominal del C_2H_5Br es (2 × 12) + (5 × 1) + (1 × 79) = 108.

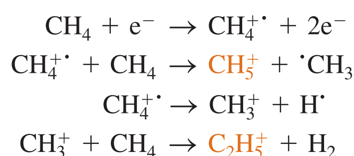
por ionización electrónica en la parte izquierda de la figura 22.4 no presenta el pico $M^{+\cdot}$ que debería tener de una *m/z* 226. En cambio, hay picos de una *m/z* 197, 156, 141, 112, 98, 69 y 55, correspondientes a pérdidas de fragmentos del ion $M^{+\cdot}$. Estos picos suministran claves para deducir la estructura de la molécula. Normalmente se hace una búsqueda por ordenador para ajustar el espectro de una muestra desconocida a otro espectro semejante de una librería.[3]

Un ajuste razonable de un espectro experimental con el de la librería de un ordenador **no** es una prueba de estructura molecular, es sólo un indicio.[4] Antes de llegar a una conclusión, se debe poder explicar todos los picos principales (e incluso los secundarios de *m/z* elevadas) de un espectro, en términos de la estructura propuesta, y se debe obtener un ajuste de espectro a partir de una muestra auténtica de la sustancia desconocida supuesta. Además, obviamente la muestra auténtica debe tener el mismo tiempo de retención cromatográfico que la solución que se propone. Muchos isómeros producen espectros de masas casi idénticos.

Si se disminuye la energía cinética de los electrones en la fuente de ionización, por ejemplo a 20 eV, habrá mucho menor rendimiento de iones y mucha menos fragmentación, y se observará una mayor abundancia de iones moleculares. Normalmente se utiliza una energía de 70 eV, porque proporciona pautas de fragmentación reproducibles, que pueden ser comparadas con los espectros de una librería.

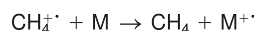
El pico más intenso en un espectro de masas se llama **pico base**. Las intensidades de los demás picos se expresan como porcentajes de la intensidad del pico base. En el espectro obtenido por ionización electrónica de la figura 22.4, el pico base es *m/z* 141.

La **ionización química** es una técnica que produce menos fragmentación que la ionización electrónica. En este caso, la fuente de ionización se llena con un *gas reactivo*, como metano, isobutano o amoniaco, a una presión de ~1 mbar. Los electrones energetizados (100-200 eV) convierten el CH_4 en una variedad de productos reactivos:



$$CH_4 + e^- \rightarrow CH_4^{+\cdot} + 2e^-$$
$$CH_4^{+\cdot} + CH_4 \rightarrow CH_5^+ + {}^{\cdot}CH_3$$
$$CH_4^{+\cdot} \rightarrow CH_3^+ + H^{\cdot}$$
$$CH_3^+ + CH_4 \rightarrow C_2H_5^+ + H_2$$

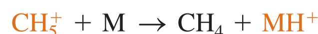
El ion molecular, $M^{+\cdot}$, se puede formar mediante reacciones como



$$CH_4^{+\cdot} + M \rightarrow CH_4 + M^{+\cdot}$$

La especie MH^+ se llama *molécula protonada*, no ion molecular

El ion CH_5^+ es un gran dador de protones, y reacciona con el analito para dar MH^+, que de ordinario es el ion más abundante en los espectros de masas por ionización química.



$$CH_5^+ + M \rightarrow CH_4 + MH^+$$

En el espectro de masas mediante ionización química, que se encuentra a la derecha de la figura 22.4, el pico MH^+, de *m/z* 227, es el segundo pico más intenso del espectro. Los espectros de masas por ionización química, por otra parte, tienen menos fragmentos que en un espectro por ionización electrónica.

Recuadro 22.2 Cómo separa un espectrómetro de sector magnético los iones de diferente masa

La ionización electrónica en una fuente de iones de un espectrómetro de masas, como el de la figura 22.22, genera cationes, M^{z+}, de diferentes masas. Sea m la masa de un ion particular y $+ze$ su carga (donde e es la carga de un electrón). Cuando las placas aceleradoras aceleran a un ion a lo largo de una diferencia de potencial V, el ion adquiere una energía cinética igual a la diferencia de potencial eléctrico:

$$\frac{1}{2}mv^2 = zeV \quad \Rightarrow \quad v = \sqrt{\frac{2zeV}{m}} \qquad \text{(A)}$$

Energía cinética (v = velocidad) — Energía potencial

Si el ion tiene una carga ze y circula perpendicularmente a un campo magnético B con una velocidad v, experimenta una fuerza igual a $zevB$ que es perpendicular al vector velocidad y al vector del campo magnético. Esta fuerza desvía el ion según una trayectoria circular de radio r. La fuerza centrípeta (mv^2/r) necesaria para desviar la partícula la proporciona el campo magnético:

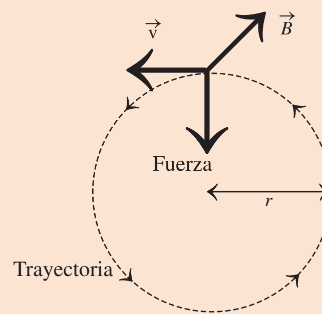
$$\frac{mv^2}{r} = zevB \quad \Rightarrow \quad v = \frac{zeBr}{m} \qquad \text{(B)}$$

Fuerza centrípeta — Fuerza magnética

Igualando las dos expresiones de la velocidad dadas en las ecuaciones A y B resulta

$$\frac{zeBr}{m} = \sqrt{\frac{2zeV}{m}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{m}{z} = \frac{eB^2r^2}{2V}} \qquad \text{(C)}$$

La ecuación C nos da el radio de curvatura del camino recorrido por un ion de masa m y carga z. El radio de curvatura está impuesto por la geometría del aparato. Así pues, se pueden seleccionar determinados iones simplemente ajustando el campo magnético, B, y el voltaje acelerador, V. Para seleccionar un ion determinado, normalmente se mantiene fijo V en torno a 3000 V, y se varía B. La transmisión de iones y la respuesta del detector disminuyen cuando disminuye V.



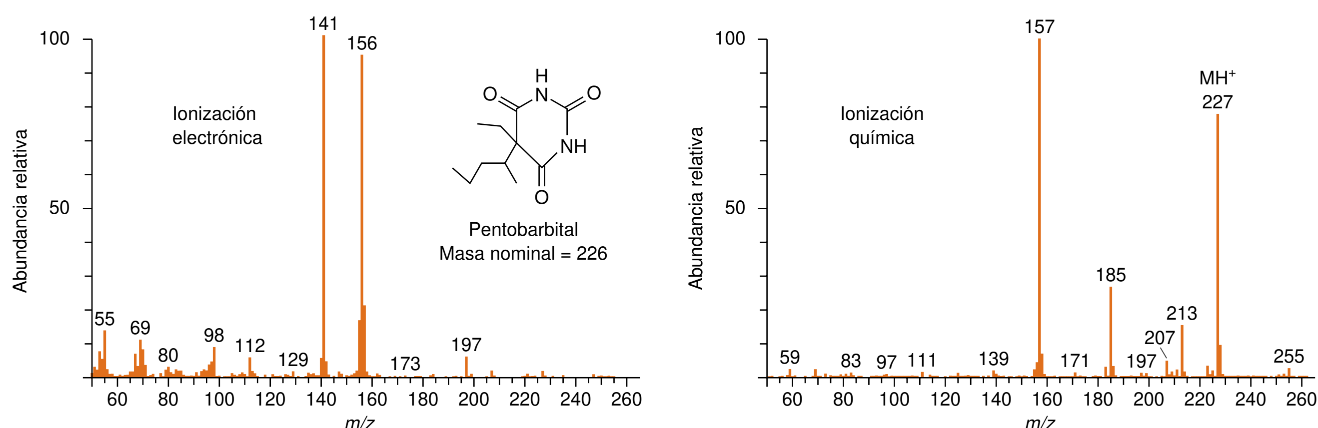


Figura 22.4 Espectros de masas del sedante pentobarbital, usando ionización electrónica (a la izquierda) o ionización química (a la derecha). El ion molecular (*m/z* 226) no es evidente con ionización electrónica. El ion dominante de una ionización química es MH^+. El pico de *m/z* 255 en el espectro de ionización química se debe a $M(C_2H_5)^+$. [Con autorización de Varian Associates, Sunnyvale, CA.]

Para controlar el grado de fragmentación de MH^+; en lugar de metano se usan como gases reactivos amoniaco e isobutano. Estos reactivos se unen a H^+ con más fuerza que el metano, y comunican menos energía a MH^+, cuando el protón pasa de la forma protonada a M.

Poder de resolución

Los espectros de masas de la figura 22.4 son gráficos de barras generados por ordenador. A diferencia de ellos, la figura 22.1 muestra la señal real de un detector. Cada pico espectral de masas tiene una anchura finita, que limita la mínima diferencia de masas de dos picos próximos que pueden registrarse como distintos. Si los picos son demasiado próximos aparecen como un único pico.

Cuanto mayor es el **poder de resolución** de un espectrómetro de masas, mayor es su capacidad para separar dos picos de masas semejantes.

La expresión $m/m_{1/2}$ da un valor dos veces mayor que $m/\Delta m$ de poder de resolución. La resolución, que es la inversa del poder de resolución ($\Delta m/m$), es la menor diferencia de masas entre dos picos separados. El poder de resolución es un número grande, y la resolución es un número pequeño.

$$\text{Poder de resolución} = \frac{m}{\Delta m} \quad \text{o} \quad \frac{m}{m_{1/2}} \qquad (22.1)$$

Figura 22.5a Figura 22.5b

donde *m* es el menor valor de *m/z*. El denominador se define de dos formas distintas. En la figura 22.5a, el denominador es la separación de dos picos (Δm) cuando se solapan en un 10% de la altura del pico. El poder de resolución de la figura 22.5a es $m/\Delta m = 500/1{,}00 = 5{,}00 \times 10^2$. En la figura 22.5b el denominador se toma como $m_{1/2}$, la anchura del pico a la mitad de la altura máxima, que es 0,481 Da (Dalton; ver recuadro 22.1). Por definición, el poder resolución es $m/m_{1/2} = 500 / 0{,}481 = 1{,}04 \times 10^3$ para los dos mismos picos. La figura 22.5c muestra que, con la expresión $m/m_{1/2}$ se obtiene un poder de resolución de

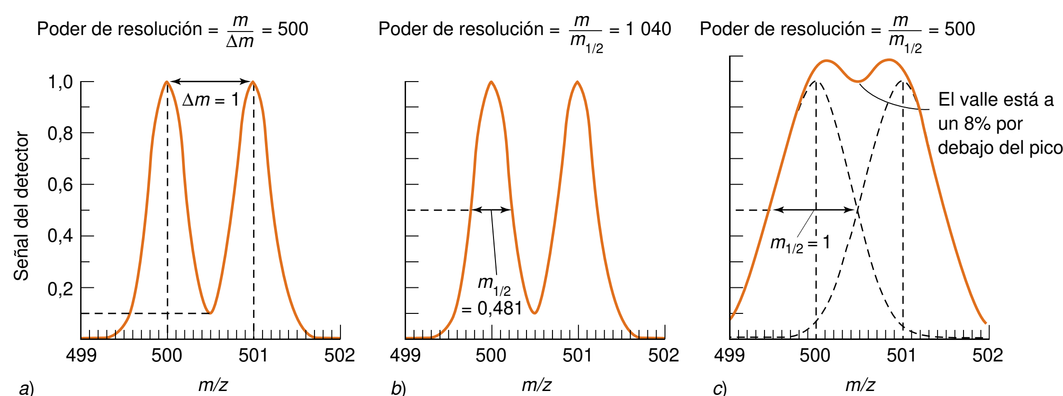


Figura 22.5 Poder de resolución. *a*) Por definición el poder de resolución es $m/\Delta m = 500/1 = 500$. *b*) Según una segunda definición, el poder de resolución del mismo par de picos es $m/m_{1/2} = 500/0{,}481 = 1\ 040$. *c*) Usando la segunda definición, se separan justo dos picos a *m/z* a 500 y 501, si el poder de resolución es 500.

$5{,}00 \times 10^2$, es decir, los dos picos de m/z 500 y 501 apenas son discernibles como dos picos distintos. En general, hay que especificar qué definición se usa cuando se habla de poder de resolución.

Ejemplo Poder de resolución

Usando el pico de ^{208}Pb en la figura 22.1, hallar el poder de resolución mediante la expresión $m/m_{1/2}$.

SOLUCIÓN La anchura a media altura es 0,146 unidades m/z, por consiguiente

$$\text{Poder de resolución} = \frac{m}{m_{1/2}} = \frac{208}{0{,}146} = 1{,}42 \times 10^3$$

Un instrumento con un poder de resolución de $1{,}42 \times 10^3$ separa bien iones en torno a m/z 200, pero apenas los distingue a m/z 1420.

22.2 Información suministrada por un espectrometro de masas

Cada espectro de masas transmite toda una historia. El ion molecular, $M^{+\bullet}$, nos dice cuál es la masa molecular de un compuesto desconocido. Lamentablemente utilizando la ionización electrónica, algunos compuestos no dan el ion molecular, porque el ion $M^{+\bullet}$ se rompe con gran eficacia. Sin embargo, los fragmentos proporcionan claves muy valisosas de la estructura de un compuesto desconocido. Para hallar la masa molecular se puede hacer un espectro por ionización química, que normalmente da un intenso pico del ion MH^+.

Un hecho que ayuda a proponer las composiciones de iones moleculares es la **regla del nitrógeno**: si un compuesto tiene un número impar de átomos de nitrógeno (sea cual sea el número de C, H, halógenos, O, S, Si y P) $M^{+\bullet}$ tendrá un número par de masa nominal. Para un compuesto con un número par de átomos de nitrógeno (0, 2, 4, etc.) $M^{+\bullet}$ tiene un número par de masa nominal. Un ion molecular de m/z 128 puede tener 0 ó 2 átomos de N, pero no puede tener un solo átomo de N.

Iones moleculares y perfiles de isótopos

La ionización electrónica de compuestos aromáticos (aquellos que tienen anillos de benceno) normalmente da una intensidad importante del pico $M^{+\bullet}$. El pico $M^{+\bullet}$ es el pico base (el más intenso) en los espectros de benceno y bifenilo de la figura 22.6.

Aunque se escriba ion molecular como $M^{+\bullet}$, de aquí en adelante se usará la notación M+1 y M−29 para otros picos, sin indicar la carga positiva. M+1 indica un ion con una masa una unidad mayor que la de $M^{+\bullet}$.

El siguiente pico de masa mayor, M + 1, suministra información de la composición elemental. La tabla 22.1 reproduce la abundancia natural de varios isótopos. El carbono tiene un 98,93% de átomos ^{12}C, y 1,07% de ^{13}C. Casi todos los hidrógenos son ^{1}H, con 0,012% de ^{2}H. Aplicando los factores de la tabla 22.2 a un compuesto con una composición C_nH_m, la intensidad del pico M+1 debe ser

Intensidad de M+1 relativa al ion molecular C_nH_m

$$\text{Intensidad} = \underbrace{n \times 1{,}08\%}_{\text{Contribución de } ^{13}\text{C}} + \underbrace{m \times 0{,}012\%}_{\text{Contribución de } ^{2}\text{H}} \qquad \textbf{(22.2)}$$

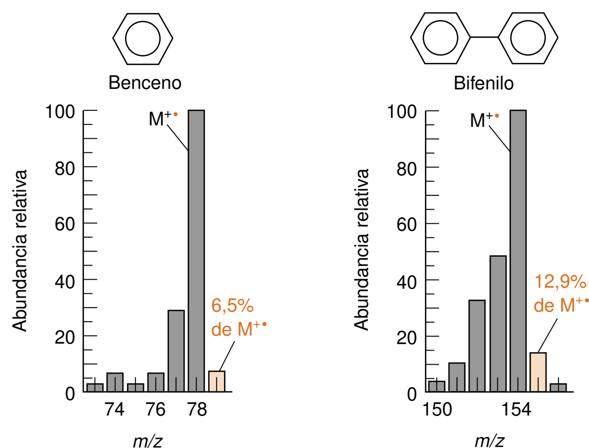


Figura 22.6 Espectros de masas por ionización electrónica (70 eV) de la región del ion molecular del benceno (C_6H_6) y del bifenilo ($C_{12}H_{10}$). [De NIST/EPA/NIH Mass Spectral Database.[3]]

Tabla 22.1 Isótopos de elementos escogidos

Elemento	Número másico	Masa (Da)[a]	Abundancia (% átomos)[b]	Elemento	Número másico	Masa (Da)[a]	Abundancia (% átomos)[b]
Protón	1	1,007 276 467	—	Cl	35	34,968 85	75,78
Neutrón	1	1,008 664 916	—		37	36,965 90	24,22
Electrón	—	0,000 548 580	—	Ar	36	35,967 55	0,336
H	1	1,007 825	99,988		38	37,962 73	0,063
	2	2,014 10	0,012		40	39,962 38	99,600
B	10	10,012 94	19,9	Fe	54	53,939 61	5,845
	11	11,009 31	80,1		56	55,934 94	91,754
C	12	12 (exact)	98,93		57	56,935 40	2,119
	13	13,003 35	1,07		58	57,933 28	0,282
N	14	14,003 07	99,632	Br	79	78,918 34	50,69
	15	15,000 11	0,368		81	80,916 29	49,31
O	16	15,994 91	99,757	I	127	126,904 47	100
	17	16,999 13	0,038	Hg	196	195,965 81	0,15
	18	17,999 16	0,205		198	197,966 75	9,97
F	19	18,998 40	100		199	198,968 26	16,87
Si	28	27,976 93	92,230		200	199,968 31	23,10
	29	28,976 49	4,683		201	200,970 29	13,18
	30	29,973 77	3,087		202	201,970 63	29,86
P	31	30,973 76	100		204	203,973 48	6,87
S	32	31,972 07	94,93	Pb	204	203,973 03	1,4
	33	32,971 46	0,76		206	205,974 45	24,1
	34	33,967 87	4,29		207	206,975 88	22,1
	36	35,967 08	0,02		208	207,976 64	52,4

a. 1 dalton (Da) ≡ 1/12 de la masa del $^{12}C = 1,660\,538\,73 \times 10^{-27}$ kg. [Datos tomados de G. Audi y A. H. Wapsta, *Nucl. Phys.,* **1995**, *A595*, 409 que se pueden encontrar en: www.dne.bnl.gov/CoN/index.htmL. Esta fuente da más cifras significativas de las masas atómicas de las que se citan en esta tabla.]
b. La abundancia es representativa de lo que se halla en la naturaleza. Se observan variaciones significativas. Por ejemplo, el contenido de ^{18}O de sustancias naturales se ha visto que varía en el intervalo de 0,087 7 a 0,221 7% de átomos [Datos tomados de K. J. R. Rosman y P. D. P. Taylor, «Isotopic Compositions of the Elements 1997», *J. Phys. Chem. Ref. Data,* **1998**, *27*, 1275.]

Tabla 22.2 Factores (%) de abundancia isotópica para interpretar espectros de masas

Elemento	X+1	X+2	X+3	X+4	X+5	X+6
H	$0{,}012n$					
C	$1{,}08n$	$0{,}005\,8n(n-1)$				
N	$0{,}369n$					
O	$0{,}038n$	$0{,}205n$				
F	0					
Si	$5{,}08n$	$3{,}35n$	$0{,}170n(n-1)$	$0{,}056n(n-1)$		
P	0					
S	$0{,}801n$	$4{,}52n$	$0{,}036n(n-1)$	$0{,}102n(n-1)$		
Cl	—	$32{,}0n$	—	$5{,}11n(n-1)$	—	$0{,}544n(n-1)(n-2)$
Br	—	$97{,}3n$	—	$47{,}3n(n-1)$	—	$15{,}3n(n-1)(n-2)$
I	0					

Ejemplo: Para un pico X de m/z, que contiene n átomos de C, la intensidad debida al carbono en X+1 es $n \times 1{,}08\%$ de la intensidad de X. La intensidad de X+2 es $n(n-1) \times 0{,}005\,8\%$ de la intensidad de X. Las contribuciones de los isótopos de otros átomos en un ion son aditivas.

En el caso del benceno, C_6H_6, el pico $M^{+\cdot}$ se observa a m/z 78. La intensidad prevista m/z 79 es $6 \times 1{,}08 + 6 \times 0{,}012 = 6{,}55\%$ de la abundancia de $M^{+\cdot}$. La intensidad observada para este pico en la figura 22.6 es del 6,5%. Una intensidad dentro de ±10% del valor esperado (5,9 a 7,2 en este caso) está dentro de la precisión ordinaria de los espectrómetros de masas. En el caso del bifenilo ($C_{12}H_{10}$) se puede predecir que M+1 debe tener $12 \times 1{,}08 + 10 \times 0{,}012 = 13{,}1\%$ de la intensidad del ion molecular. El valor observado es del 12,9%.

Ejemplo Información de un espectro de masas

En el espectro de masas de ionización química del fentobarbital, tal y como aparece en la figura 22.4, se sospecha que el pico de máxima intensidad en el extremo del espectro de masas a m/z 227 es el MH^+. Si es así, la masa nominal de M es 226. La regla del nitrógeno dice que una molécula de masa par debe tener un número par de átomos de nitrógeno. Si se sabe por el análisis elemental que el compuesto contiene sólo C, H, N y O, ¿cuántos átomos de C se sospecha que hay en la molécula?

SOLUCIÓN El pico de m/z 228 tiene una altura igual al 12,0% de la del pico de m/z 227. La tabla 22.2 dice que n átomos de C contribuirán $n \times 1{,}8\%$ a la intensidad de m/z 228 debido a la contribución del ^{13}C. Las contribuciones de ^2H y ^{17}O son pequeñas. ^{15}N contribuye más, pero probablemente hay pocos átomos de N en el compuesto. Nuestra primera suposición es que

Número de átomos de C =

$$\frac{\text{intensidad del pico observada para M+1}}{\text{contribución por cada átomo de carbono}} = \frac{12{,}0\%}{1{,}08\%} = 11{,}1 \approx 11$$

La composición real de MH^+ al ion de m/z 227 es $C_{11}H_{19}O_3N_2$. A partir de los factores de la tabla 22.2, la intensidad teórica de m/z 228 es

$$\text{Intensidad} = \underbrace{11 \times 1{,}08\%}_{^{13}C} + \underbrace{19 \times 0{,}012\%}_{^{2}H} + \underbrace{3 \times 0{,}038\%}_{^{17}O} + \underbrace{2 \times 0{,}369\%}_{^{15}N} = 13{,}0\%$$

La intensidad teórica está dentro del 10% de la incertidumbre del valor observado del 12%.

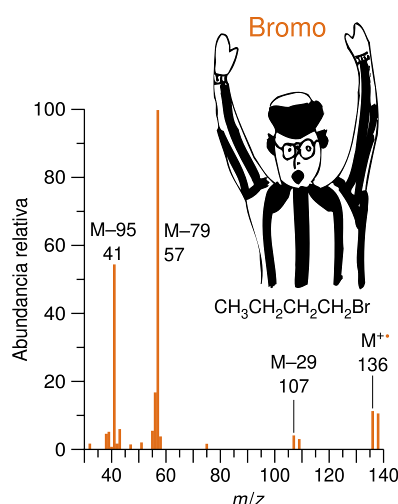


Figura 22.8 Espectro de masas por ionización electrónica (70 eV) del 1-bromobutano. Tomado de A. Illies, P. B. Shevlin, G. Childers, M. Peschke y J. Tsai, «Mass Spectrometry for Large Undergraduate Laboratory Sections», *J. Chem. Ed.*, **1995**, *72*, 717. Árbitro dibujado por Maddy Harris.]

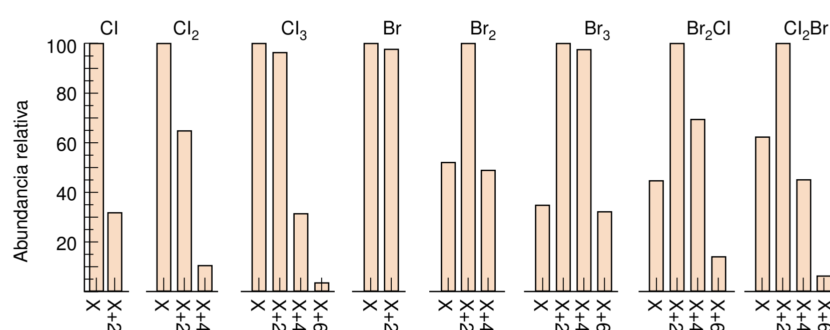


Figura 22.7 Perfiles isotópicos calculados para especies que contienen Cl y Br.

Los iones que contienen Cl o Br tienen picos isotópicos característicos, que se muestran en la figura 22.7. La presencia de los dos picos casi iguales de m/z 138 en el espectro de masas de 1-bromobutano de la figura 22.8 es una fuerte indicación de que el ion molecular contiene un átomo de Br. El fragmento a m/z 107 es casi igual que su homólogo a m/z, lo que sugiere que el fragmento iónico contiene Br. El fragmento a m/z 57 no tiene un homólogo intenso a m/z 59, de manera que no puede tener bromo. (Además es demasiado ligero para contener ni siquiera un átomo de Br.) El recuadro 22.3 explica otra información que se puede obtener a partir de las relaciones isotópicas.

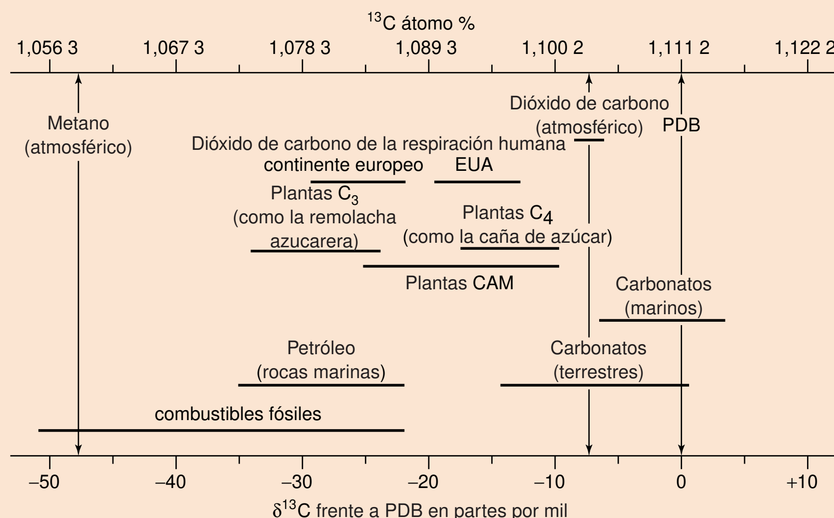
Recuadro 22.3 Espectrometría de masas de relación isotópica

En la introducción del capítulo 24 se describe el análisis de colesterol de huesos humanos antiguos por *espectrometría de masas de relación isotópica.*[5] Un compuesto eluido de la columna de un cromatógrafo de gases pasa por un horno de combustión cargado con un catalizador metálico (por ejemplo, CuO/Pt a 820 °C) para oxidar los compuestos orgánicos a CO_2. El H_2O, subproducto de la combustión, se elimina haciéndola pasar por un tubo del fluohidrocarburo Nafion (página 402), a través del cual el agua puede difundirse, pero no los otros productos de combustión, que son retenidos. El CO_2 entra a continuación en un espectrómetro de masas, que va registrando los iones de m/z = 44 ($^{12}CO_2$) y 45 ($^{13}CO_2$). Hay un detector para cada uno de estos iones.

El carbono natural está compuesto de un 98,9% de ^{12}C y un 1,1% de ^{13}C. El gráfico muestra las pequeñas variaciones, aunque constantes, de contenido de ^{13}C en muestras de distinta procedencia. El patrón utilizado para medir las relaciones isotópicas de carbono es el carbonato cálcico del mineral Pee Dee belemnita (conchas fósiles) que se encuentra en Carolina del Sur (que se designa PDB), y que tiene una relación $R_{PDB} = {}^{13}C/{}^{12}C = 0{,}011\ 23_{72}$. (La composición se determina con una exactitud de cuatro cifras significativas, pero la precisión de pequeñas variaciones es de seis cifras significativas.) La escala $\delta^{13}C$ expresa pequeñas variaciones de composición isotópica:

$$\delta^{13}C \text{ (partes por mil, ‰)} = 1\,000 \left(\frac{R_{muestra} - R_{PDB}}{R_{PDB}} \right)$$

La $\delta^{13}C$ de productos naturales da información sobre sus orígenes biológicos y geográficos.[6,7]



Variación de ^{13}C en fuentes naturales. C_3, C_4 y CAM son tipos de plantas con diferentes rutas metabólicas que conducen a diferente grado de incorporación de ^{13}C. [Tomado de W. Meier-Augenstein, *LC-GC,* **1997**, *15*, 244.]

Espectrometría de masas de gran resolución

Un ion de m/z 84 podría corresponder a distintas combinaciones elementales, como $C_5H_8O^{+\cdot}$ = 84,056 96 Da, o $C_6H_{12}^{+\cdot}$ = 84,093 35 Da. Se puede saber cuál de las dos es la correcta si se dispone de un espectrómetro que pueda distinguir diferencias de masa suficientemente pequeñas. Con un *espectrómetro de masas de doble enfoque*, descrito en el apartado 22.3, se pueden separar iones que difieran tan sólo 0,001 a m/z 100. La figura 22.9 muestra una parte de un espectro de masas de gran resolución, donde se distinguen composiciones elementales posibles.

Para asegurar medidas exactas de masa, los espectrómetros se calibran con compuestos tales como el perfluoqueroseno ($CF_3(CF_2)_nCF_3$) o el perfluotributilamina ($(CF_3CF_2CF_2CF_2)_3N$). En los espectros de gran resolución las masas exactas de los fragmentos de fluocarburos son ligeramente menores que las de los iones que contienen C, H, O, N y S. Los patrones se deben pasar diariamente. En un trabajo de gran resolución los patrones se deben pasar junto con la muestra desconocida.

Masas predichas para la figura 22.9 usando las masas atómicas de la tabla 22.1:

$C_5H_8O^{+\cdot}$

5C	5 × 12,000 00
8H	+8 × 1,007 825
1O	+1 × 15,994 91
−e⁻	−1 × 0,000 55
	84,056 96
observada:	84,059 1

$C_6H_{12}^{+\cdot}$

6C	6 × 12,000 00
12H	12 × 1,007 825
−e⁻	−1 × 0,000 55
	84,093 35
observada:	84,093 9

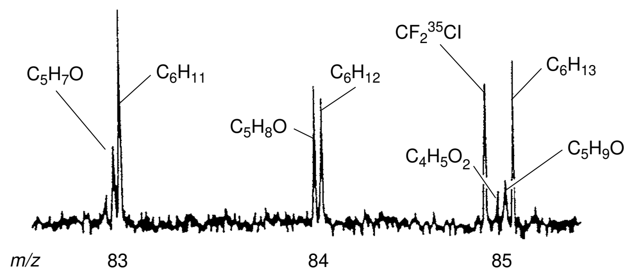


Figura 22.9 Pequeña porción del espectro de masas por ionización electrónica de gran resolución del estearato de metilo $CH_3(CH_2)_{16}CO_2CH_3$. El pico $CF_2{}^{35}Cl$ próximo a la *m/z* 85 es una impureza del fluohidrocarburo usado para calibrar el instrumento. [Tomado de J. T. Watson y K. Biemann, «High-Resolution Mass Spectra of Compounds Emerging from a Gas Chromatograph», *Anal. Chem.*, **1964**, *36*, 1135, que es un artículo clásico sobre cromatografía de gases/espectrometría de masas.]

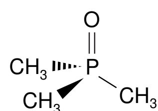
Anillos más dobles enlaces

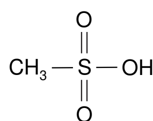
Si se conoce la composición de un ion molecular y se desea proponer su estructura, una fórmula útil que da el número de **anillos más dobles enlaces** (R + DB) en la molécula es

Fórmula de anillos más dobles enlaces

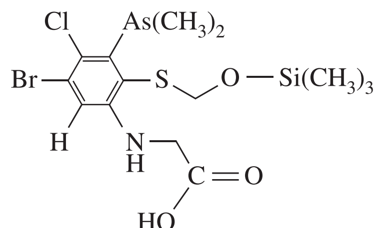
$$R + DB = c - h/2 + n/2 + 1 \quad (22.3)$$

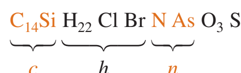
Si P forma más de tres enlaces, o S forma más de dos enlaces, la ecuación 22.3 no incluye estos enlaces extra. Los ejemplos que siguen no cumplen la ecuación 22.3:





donde *c* es el número de átomos del grupo 14 (C, Si, etc., que contienen todos cuatro enlaces), *h* es el número de átomos de (H +halógeno, que forman un enlace) y *n* es el número de átomos del grupo 15 (N, P, As, etc., que forman tres enlaces). Los átomos del grupo 16 (O, S, etc., que forman dos enlaces) no entran en la fórmula. He aquí un ejemplo:





$$R + DB = c - h/2 + n/2 + 1$$

$$R + DB = (14 + 1) - \frac{22 + 1 + 1}{2} + \frac{1 + 1}{2} + 1 = 5$$

La molécula tiene un anillo más cuatro dobles enlaces. Hay que advertir que *c* incluye C + Si, *h* incluye H + Cl + Br, y *n* incluye N + As.

Identificación del pico ion molecular

La figura 22.10 representa los espectros de masas de ionización electrónica de los isómeros que tienen como composición elemental $C_6H_{12}O$. El pico $M^{+\cdot}$ está marcado por un triángulo negro en *m/z* 100.

Identificación del ion molecular

Si estos espectros se hubieran obtenido de muestras desconocidas, ¿cómo se podría saber que el pico *m/z* 100 representa el ion molecular? Pueden servir de guías las siguientes:

1. El pico $M^{+\cdot}$ es el que tiene mayor valor *m/z* de todos los picos (significativos) del espectro, que no puede ser atribuido a isótopos o a señales de fondo. Las señales de «fondo» pueden provenir de causas como vapores del aceite de la bomba del espectrómetro de masas y de la fase estacionaria de la columna de cromatografía de gases. Se necesita experiencia para reconocer estas señales. Cuando se trabaja con ionización electrónica, la intensidad del pico del ion molecular a menudo no es mayor que un 5 a un 20% del pico base, y puede que no represente más del 1% de todos los iones.
2. Las intensidades de los picos isotópicos a M+1, M+2, etc., deben ser coherentes con la composición química propuesta.
3. El pico del fragmento iónico más pesado no debe corresponder a una pérdida improbable de masa a partir $M^{+\cdot}$. Es raro encontrar una pérdida de masa en el intervalo 3–14 ó 21–25 Da. Las pérdidas normales son 15 Da ($^\cdot CH_3$), 17 Da ($^\cdot OH$ o NH_3), 18 Da (H_2O), 29 Da($^\cdot C_2H_5$, 31 Da($^\cdot OCH_3$), 43 Da ($CH_3CO^\cdot$ o $^\cdot C_3H_7$). Si existe un pico en *m/z* 150,

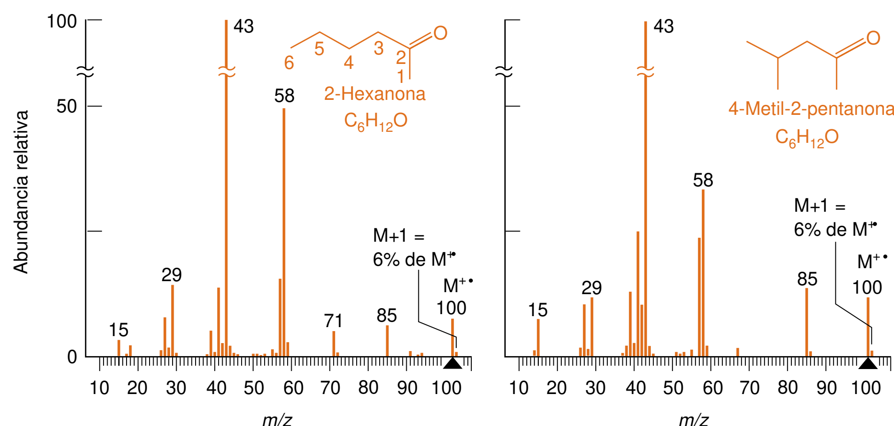


Figura 22.10 Espectros de masas por ionización electrónica (70 eV) de dos cetonas isómeras de composición $C_6H_{12}O$. [Tomado de la base de datos de espectros de masas NIST/EPA/NIH.[3]]

y además hay un pico significativo en m/z 145, no se asignaría correctamente $M^{+\bullet}$ al primero, porque es improbable una pérdida de masa de 5 Da. En ese caso, o bien los dos picos representan iones de diferentes compuestos, o ambos son fragmentos de un compuesto, cuya masa es mayor que 150 Da.

4. Si se sabe que un fragmento iónico contiene, por ejemplo, 3 átomos del elemento X, deberá haber al menos tres átomos de X en el ion molecular.

En los dos espectros de la figura 22.10, el pico de máximo valor m/z con una intensidad «significativa» es m/z 100. El siguiente pico más intenso se presenta en un m/z que representa una pérdida de 15 Da, posiblemente de $^{\bullet}CH_3$. Los picos en m/z 85 y 100 son coherentes con que m/z 100 represente a $M^{+\bullet}$. Si $M^{+\bullet}$ tiene una masa par, la regla del nitrógeno dice que no puede haber un número impar de átomos de N en la molécula.

El pequeño pico en m/z 86 no se debe a pérdida de 14 Da a partir de $M^{+\bullet}$. Es el isótopo del pico m/z 85 que contiene ^{13}C.

En los dos espectros el pico M+1 tiene una intensidad del 6% de la intensidad del pico $M^{+\bullet}$, con sólo un dígito significativo en la medida. A partir de la intensidad del pico M+1 se puede estimar el número de átomos de C:

No existen pruebas de los elementos Cl, Br, Si o S en M+1, M+2 y M+3.

Cuestión ¿Con qué intensidad se deben ver los iones M+2 y M+3, si hubiera un Cl, un Br, un Si o un S en la molécula?

Número de átomos de C =

$$\frac{\text{intensidad observada (M+1)/intensidad de } M^{+\bullet}}{\text{contribución por átomo de carbono}} = \frac{6\%}{1{,}08\%} = 5{,}_6 \approx 6$$

Si hay seis átomos de C y ninguno de N, la composición posible es $C_6H_{12}O$. La intensidad esperada de M+1 es

$$\text{Intensidad} = \underbrace{6 \times 1{,}08\%}_{^{13}C} + \underbrace{12 \times 0{,}012\%}_{^{2}H} + \underbrace{1 \times 0{,}038\%}_{^{17}O} = 6{,}7\% \text{ de } M^{+\bullet}$$

La intensidad observada del 6% del pico M+1 está dentro del error experimental de 6,7%, y por tanto la fórmula $C_6H_{12}O$ es coherente con los datos recogidos. La molécula $C_6H_{12}O$ requiere un anillo o un doble enlace.

$R + DB = c - h/2 + n/2 + 1$
$= 6 - 12/2 + 0 + 1 = 1$

Interpretación de los perfiles de fragmentación

Consideremos cómo se puede romper el ion molecular 2-hexanona para originar los diversos picos que aparecen en la figura 22.10. Las ecuaciones A y B de la figura 22.11 indican que el $M^{+\bullet}$ se origina por la pérdida de un electrón no enlazante del oxígeno, que es el que tiene la energía de ionización más baja. En la ecuación A, el enlace C—C adyacente a C=O se rompe homolíticamente, de forma que cada átomo de C se queda con un electrón. Los productos son un radical de butilo neutro ($^{\bullet}C_4H_9$) y CH_3CO^+. El espectrómetro de masas sólo detecta el ion, y da el pico base en m/z 43. La rotura del enlace C—C en la ecuación B da un ion de m/z 85, que corresponde a la pérdida de $^{\bullet}CH_3$ a partir del ion molecular. Otros dos picos importantes en el espectro se deben a la rotura del enlace C_4—C_5 para dar el ion $CH_3CH_2^+$ (m/z 29) y $^+CH_2CH_2OCH_3$ (m/z 71). La regla del nitrógeno dice que las moléculas que contienen C, H, O, halógenos, S, Si, P y un número par de átomos de nitrógeno (ó 0) tienen una masa par. Un fragmento de una molécula neutra que pierda un átomo de H debe tener una masa impar.

↷ Significa transferencia de un electrón.
↷ Significa transferencia de dos electrones.

Tipos de rotura de enlace:

- *Rotura homolítica:* Permanece un electrón en cada fragmento
- *Rotura heterolítica:* Los dos electrones quedan en un fragmento

En general, los picos más intensos corresponden a los fragmentos más estables.

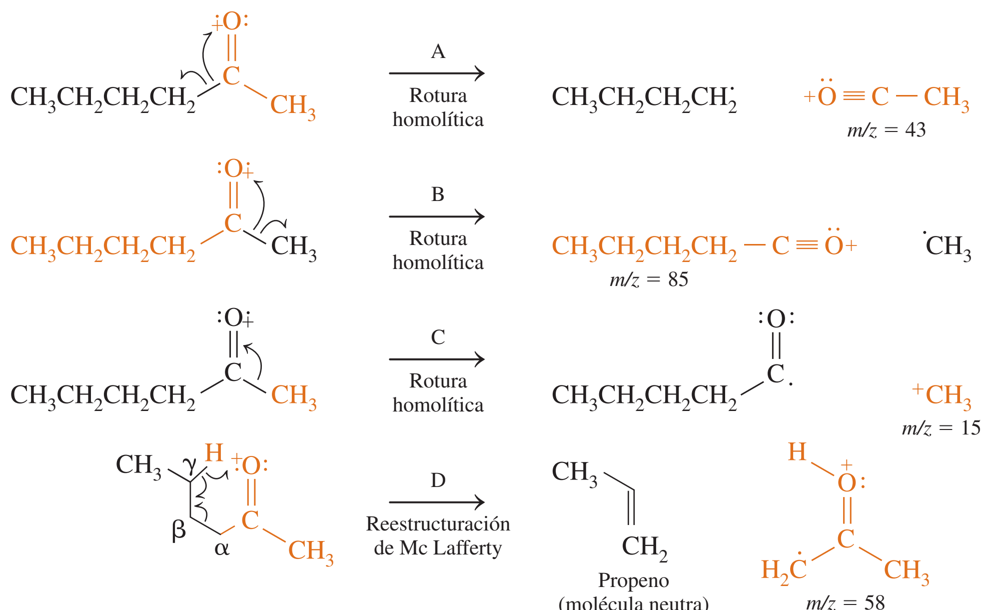


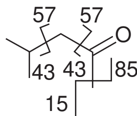
Figura 22.11 Cuatro posibles caminos de fragmentación del ion molecular de la 2-hexanona.

Se tiene que dar una explicación del segundo pico más intenso, de masa *m/z* 58, que es especial y tiene una masa *par*. El ion molecular tiene una masa par (100 Da). Los fragmentos radicales, como el $CH_3CH_2^{\bullet}$, tienen una masa *impar*. Todos los fragmentos tratados hasta ahora tienen una masa impar. El pico de *m/z* 58 resulta de la pérdida de una molécula *neutra* con una masa *par* de 42 Da.

La ecuación D de la figura 22.11 muestra un fenómeno habitual de reestructuración, que conduce a la pérdida de una molécula neutra de masa par. En las cetonas con un átomo de H en el carbono γ, el átomo H puede unirse a O^+. Simultáneamente, se rompe el enlace $C_\alpha—C_\beta$ y se pierde una molécula de propeno ($CH_3CH{=}CH_2$ 42 Da). El ion que resulta tiene una masa de 58 Da.

Los espectros de la figura 22.10 permiten distinguir un isómero de otro de la molécula $C_6H_{12}O$. La diferencia principal entre los espectros es un pico de *m/z* 71 en la 2-hexanona, que falta en la 4-metil-2-pentanona. El pico de *m/z* 71 resulta de la pérdida de un radical etilo ($CH_3CH_2^{\bullet}$) a partir de $M^{+\bullet}$. El radical etilo proviene de los átomos de carbono 5 y 6 de la 2-hexanona. No hay una única forma de rotura del radical etilo a partir de la 4-metil-2-pentanona. El diagrama que hay en el margen muestra cómo se pueden formar los picos de *m/z* 15, 85, 43 y 57 por rotura de enlaces en la 4-metil-2-pentanona. Una reestructuración como la que aparece en la base de la figura 22.11 explica un *m/z* 58.

Roturas de enlace de la molécula 4-metil-2-pentanona que conducen a las *m/z* 15, 85, 43 y 57:



Cuestión Dibujar una reestructuración, como la de la ecuación D de la figura 22.11, para mostrar cómo se genera el pico *m/z* 58.

Otros picos importantes en los espectros de la figura 22.10 podrían ser $CH_2{=}C{=}O^{+\bullet}$ (*m/z* = 42), $C_3H_5^+$ (*m/z* = 41), $C_3H_3^+$ (*m/z* =39), $C_2H_5^+$ o $HC{\equiv}O^+$ (*m/z* = 29) y $C_2H_3^+$ (*m/z* = 27). En muchos espectros se presentan con frecuencia pequeños fragmentos que no son muy importantes para la determinación de la estructura.

La interpretación de los espectros de masas en vistas a deducir las estructuras moleculares es un campo importante en pleno desarrollo.[8] Con la ayuda de los ordenadores, se pueden utilizar los perfiles de fragmentación para descubrir la estructura de grandes moléculas biológicas.

22.3 Tipos de espectrómetros de masas

La figura 22.2 mostraba un *espectrómetro de masas de sector magnético,* que separa los iones de diferente masa, pero de energía cinética constante, aprovechando sus distintas trayectorias en un campo magnético. La energía cinética comunicada a los iones se logra aplicando un voltaje entre las placas de aceleración de la fuente de iones. Los iones creados a partir de la molécula neutra presentan una cierta dispersión de energía cinética, y son acelerados en mayor o menor grado, dependiendo de dónde se forman en la fuente de iones.

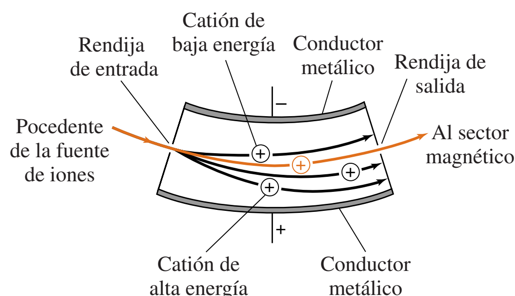


Figura 22.12 Espectrómetro de masas de sector electrostático de doble enfoque. Los iones positivos son atraídos hacia la placa cilíndrica negativa. Las trayectorias de los iones de alta energía cambian menos que las trayectorias de los iones de baja energía. Los iones que salen por la rendija de salida tienen un intervalo estrecho de energías cinéticas.

El poder de resolución de un espectrómetro de masas está limitado por la variación de energía cinética de los iones que salen de la fuente, que típicamente es de ~0,1%. Esta variación limita el poder de resolución a ~1000, que corresponde a una resolución de 0,1 respecto a una m/z de 100. En un **espectrómetro de masas de doble enfoque**, los iones que salen de la fuente pasan a través de un sector eléctrico y también de un sector magnético (figura 22.12). Poniendo ambos sectores en serie, es posible obtener un poder de resolución de $\sim 10^5$, que corresponde a una resolución de 0,001 respecto a una m/z de 100.

Espectrómetro de masas de cuadrupolo de transmisión

Los espectrómetros de masas de sector magnético o de doble enfoque no son los detectores habituales en cromatografía. La figura 22.13 muestra un **espectrómetro de masas de cuadrupolo de transmisión**[9] conectado a una columna tubular abierta de cromatografía de gases, que registra los espectros de cada uno de los componentes a medida que se eluyen de la columna. Las especies que salen de la columna cromatográfica pasan a través de un conector caliente a la fuente de ionización electrónica, que se mantiene con un vacío de $\sim 10^{-9}$ bar usando una bomba turbomolecular de gran velocidad, o de difusión de aceite. Los iones se aceleran sometiéndolos a un potencial de 5 -15 V antes de entrar en el analizador de cuadrupolo.

El cuadrupolo es hoy día el analizador de masas más frecuente. Consta de cuatro varillas metálicas paralelas a las que se aplica un voltaje constante y un voltaje oscilante de radiofrecuencia. El campo eléctrico desvía los iones en trayectorias complejas, a medida que pasan de la cámara de ionización al detector, permitiendo que sólo lleguen al detector aquellos que tienen una relación m/z determinada. Los demás iones (iones no resonantes) chocan con las varillas, y se pierden antes de llegar al detector. Variando rápidamente el voltaje aplicado, se pueden seleccionar los iones de diferentes masas que llegan al detector. Los

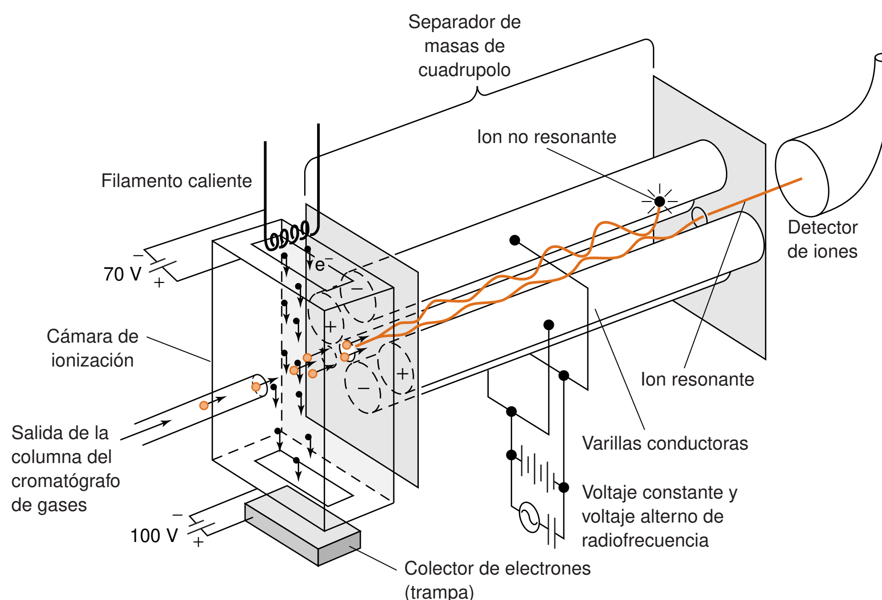


Figura 22.13 Espectrómetro de masas de cuadrupolo. Idealmente, las superficies de las varillas que se enfrentan deben tener una sección transversal hiperbólica.

cuadrupolos de transmisión pueden registrar de 2 a 8 espectros por segundo, cubriendo un intervalo de m/z hasta 4000. Pueden resolverse así, típicamente, picos que se diferencian en sólo 0,3 m/z. A diferencia de los instrumentos de sector magnético y de doble enfoque que operan a una *potencia constante de resolución*, los espectrómetros de masas con transmisión de cuadrupolo trabajan a *resolución constante*. Es decir, los iones de m/z 100 y 101 se separan en el mismo grado que los iones de m/z 500 y 501.

Espectrómetros de masas de tiempo de vuelo

En la figura 22.14 se muestra el principio de un **espectrómetro de masas de tiempo de vuelo**.[10] Este instrumento separa los iones que tienen la misma energía cinética, pero diferente m/z, porque los iones pesados necesitan más tiempo para recorrer una distancia fija. Se aplica a una placa un voltaje de 5000 V, alrededor de 3000 a 20 000 veces por segundo, para acelerar los iones hacia la derecha y rechazarlos de la fuente de ionización a una región de deriva, donde no existe ni campo eléctrico o magnético ni otra fuente de aceleración. Teóricamente, todos los iones tienen la misma energía cinética, $\frac{1}{2}mv^2$, donde m es la masa del ion y v su velocidad. Si los iones tienen la misma energía cinética, pero diferentes masas, los iones más ligeros circularán a más velocidad que los iones pesados. En su forma más simple, el espectrómetro de masas de tiempo de vuelo es un tubo largo y recto, que trabaja a vacío, con la fuente en un extremo y el detector en el otro. Los iones que salen despedidos de la fuente se dirigen al detector en orden creciente de masas, porque los ligeros circulan más deprisa.

Teóricamente, la energía cinética de un ion expulsado por la fuente es zeV, donde ze es la carga del ion y V es el voltaje en la placa posterior.

Un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo trabaja a potencia de resolución constante, de modo semejante a los instrumentos de sector magnético y de doble enfoque. La figura 22.14 muestra un instrumento diseñado para mejorar el poder de resolución. La principal limitación del poder de resolución es que no todos los iones salen de la fuente con la misma energía cinética. Los iones que se forman en las proximidades de la placa repulsora se aceleran a través de una diferencia de voltaje mayor que los que se forman cerca de la rejilla, adquiriendo así más energía cinética. Además, existe cierta distribución de energía cinética entre los iones, incluso en ausencia de voltaje acelerador. Los iones más pesados que tienen una energía cinética mayor que la media llegan al detector al mismo tiempo que los iones más ligeros con una energía menor que la media.

Consideremos dos iones despedidos por la fuente con diferentes velocidades a diferentes tiempos. El ion formado cerca de la rejilla tiene menos energía cinética, pero sale antes. El ion formado cerca de la placa repulsora tiene más energía cinética, pero sale después. Puede ocurrir que el ion más rápido alcance al ion más lento en el *plano de enfoque espacial* a una distancia $2s$ de la rejilla (donde s es la distancia entre la placa repulsora y la rejilla). Se

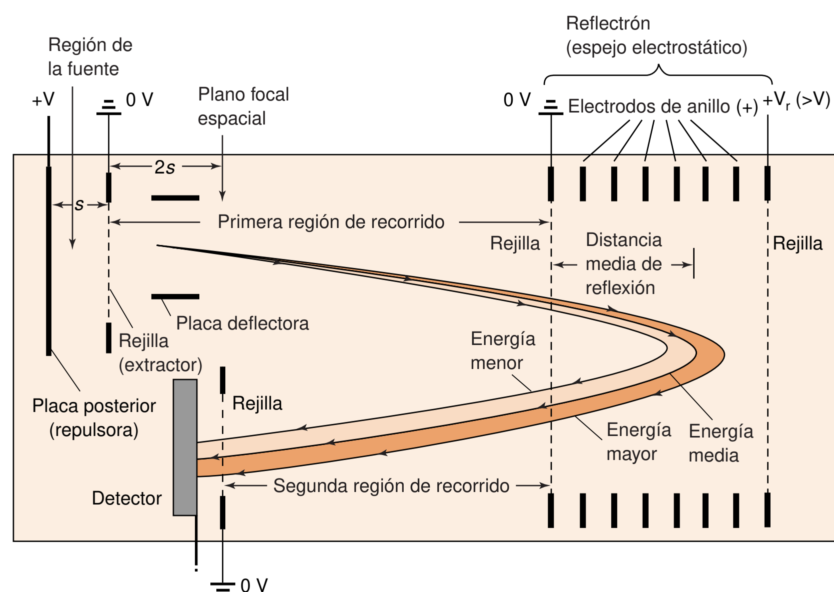


Figura 22.14 Espectrómetro de masas de tiempo de vuelo. Los iones positivos son acelerados al salir de la fuente por un voltaje +V, que se aplica periódicamente a la placa posterior. Los iones ligeros se mueven más rápidos, y alcanzan el detector antes que los iones pesados.

puede demostrar que todos los iones de una misma masa llegan al plano focal espacial al mismo tiempo. Después del plano de enfoque espacial, los iones se separan de nuevo, adelantándose los iones más rápidos a los iones más lentos. Si no existiesen medidas correctoras, los iones se separarían mal cuando llegan al detector, y el poder de resolución sería bajo.

Para mejorar el poder de resolución, los iones se hacen giran mediante un «reflectrón», que se encuentra a la derecha de la figura 22.14. El reflectrón es una serie de anillos huecos, que se encuentran a un potencial cada vez más positivo, y que terminan en una rejilla, cuyo potencial es más positivo que el potencial acelerador a que se encuentra la placa repulsora de la fuente. Los iones que entran en el reflectrón se ralentizan, se paran, y se reflejan hacia la izquierda. Cuanto mayor energía cinética tiene un electrón cuando entra en el reflectrón, más penetra dentro de él antes de girar. Los iones reflejados se someten a un nuevo plano de enfoque en la rejilla que se encuentra enfrente del detector. *Todos los iones de la misma masa alcanzan esta rejilla al mismo tiempo, independientemente de sus energías cinéticas iniciales*.

El poder de resolución puede llegar a ser de 1000 a 25 000, y la exactitud de m/z de $\sim$0,001. Otras ventajas de un espectrómetro de tiempo de vuelo son la gran frecuencia de adquisición (100 o más espectros/s) y la capacidad de medir masas muy grandes ($m/z \sim 10^6$). Sin embargo, el espectrómetro de masas de tiempo de vuelo requiere una presión de trabajo menor que la de un cuadrupolo de transmisión y de los instrumentos de sector magnético (10^{-12} bar frente a 10^{-9} bar).

Espectrómetro de masas cuadrupolo de trampa-iónica

Un **espectrómetro de masas cuadrupolo de trampa iónica**[11] es un sistema compacto muy indicado como detector en cromatografía. En el cuadrupolo de ionización interna de tipo trampa iónica, como se representa en la figura 22.15, las sustancias que emergen de la columna cromatográfica entran en la cavidad del analizador de masas por la parte inferior izquierda a través de un conector caliente. Periódicamente, el electrodo puerta admite electrones del filamento de la parte superior hacia la cavidad, gracias a los agujeros de la tapa de cierre. Las moléculas experimentan ionización electrónica en la cavidad formada por dos tapas, que hay en los extremos, y un electrodo de forma anular, todos los cuales se encuentran aislados eléctricamente entre sí. En otro diseño, la ionización química se consigue añadiendo un gas reactivo, como metano, dentro de la cavidad.

Se aplica un voltaje de radiofrecuencia, de frecuencia constante, al electrodo anular central, que hace que los iones circulen en trayectorias estables alrededor de la cavidad. Aumentando la amplitud del voltaje de radiofrecuencia, se desvían los iones de un valor determinado de m/z, obligándolos a describir trayectorias inestables, y de esa manera atraviesan los orificios de salida de las tapas que hay en los extremos. Los iones que salen a través de la tapa inferior de la figura 22.15 son capturados por un electromultiplicador, y son detectados con una gran sensibilidad ($\sim$1-10 pg). Se pueden hacer barridos desde m/z 10 a 650, 8 veces por segundo. El poder de resolución es de 1000–4000, la exactitud de m/z 0,1 y el valor máximo de m/z aproximadamente 6000. En otros analizadores de masa, sólo una pequeña fracción de iones llega al detector. En una trampa iónica, la mitad de los iones de todos los valores de m/z alcanzan el detector, de forma que este espectrómetro tiene una sensibilidad de 10 a 100 veces mayor que la de un cuadrupolo de transmisión.

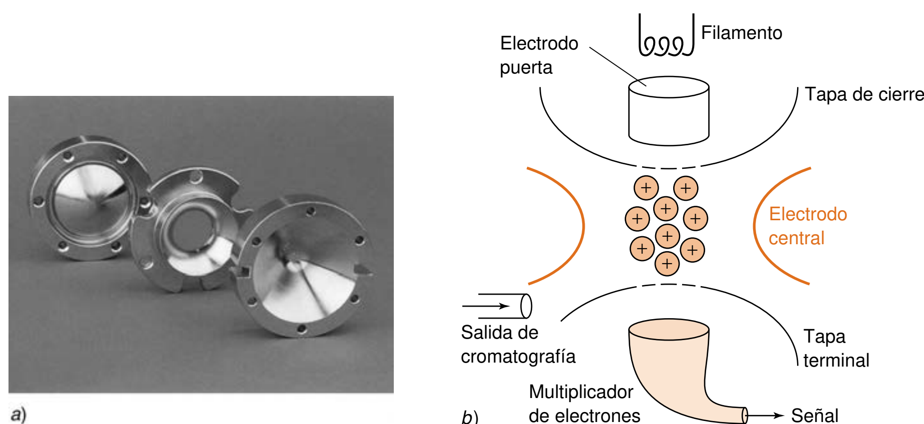


Figura 22.15 Espectrómetro de masas de trampa iónica. *a*) El analizador de masas consta de dos tapas en sus extremos (arriba y abajo), y un electrodo anular central. *b*) Diagrama esquemático. [Con autorización de Varian Associates, Sunnyvale, CA.]

22.4 Cromatografía/espectrometría de masas

La espectrometría de masas se usa mucho como detector en cromatografía porque suministra información tanto cualitativa como cuantitativa. El espectrómetro puede ser muy selectivo del analito de interés. Esta selectividad facilita los requisitos de la preparación de muestra o completa la separación de los componentes que hay en una mezcla, y aumenta la relación señal/ruido.

La espectrometría de masas requiere un alto vacío, para evitar las colisiones moleculares durante la separación de iones. La cromatografía es de suyo una técnica de alta presión. El problema de unir las dos técnicas es eliminar el gran exceso de materia entre el cromatógrafo y el espectrómetro. La cromatografía de gases ha evolucionado felizmente hacia el empleo de columnas capilares estrechas, cuyos eluatos no saturan las capacidades de bombeo del sistema de vacío de un espectrómetro de masas. La columna capilar se conecta directamente a la entrada del espectrómetro de masas, mediante un detector caliente, como se representa en las figuras 22.13 y 22.15.[12]

Como componentes tampón y aditivos volátiles para cromatografía de líquidos, compatibles con espectrometría de masas, se pueden usar NH_3, HCO_2H, CH_3CO_2H, CCl_3CO_2H, $(CH_3)_3N$ y $(C_2H_5)_3N$. Evitar concentraciones de aditivos $>$20 mM.

La cromatografía líquida presenta un problema mayor, porque el líquido procedente de la columna crea un volumen enorme de gas cuando se vaporiza en la interfase entre la columna y el espectrómetro de masas.[13] Se debe eliminar la mayoría de este gas antes de que se separen los iones. Los aditivos no volátives de la fase móvil (como el tampón fosfato), que son habituales en cromatografía, se tienen que evitar cuando se usa la espectrometría de masas. Los métodos dominantes para introducir el eluato desde un cromatógrafo de líquidos a un espectrómetro de masas son el *electronebulizador potenciado neumáticamente* y la *ionización química a presión atmosférica*.

Electronebulizador

La electronebulización expulsa hacia la fase gaseosa iones preexistentes en la disolución, pero *no crea nuevos iones.*

El **electronebulizador** potenciado neumáticamente,[14] también llamado *nebulización iónica*, se ilustra en la figura 22.16a. El líquido procedente de la columna del cromatógrafo entra en un capilar de nebulización, de acero, por la parte superior izquierda, junto con una corriente de gas de nitrógeno coaxial. En la espectrometría de masas de iones positivos se mantiene el nebulizador a 0 V, y la cámara de nebulización a −3500 V. En la espectrometría de masas de iones negativos se invierten todos los voltajes. El intenso campo eléctrico creado en la salida del nebulizador, combinado con la corriente coaxial de N_2, genera un aerosol fino de partículas cargadas.

Para favorecer la formación de BH^+ o de A^-, hay que ajustar convenientemente el pH del disolvente usado en cromatografía, si se usa detección de espectrometría de masas.

Los iones que se vaporizan a partir de las gotitas de aerosol ya estaban en la disolución que sale de la columna del cromatógrafo. Por ejemplo, se observan bases protonadas (BH^+) y ácidos ionizados (A^-). Otros iones en fase gaseosa se forman por complejación entre el analito, M (que podría ser neutro o cargado) y iones estables que hay en la disolución. Por ejemplo:



MH^+ (masa = M+1)	$M(K^+)$ (masa = M+39)
$M(NH_4^+)$ (masa = M+18)	$M(HCO_2^-)$ (masa = M+45)
$M(Na^+)$ (masa = M+23)	$M(CH_3CO_2^-)$ (masa = M+59)

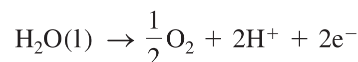
Los iones positivos procedentes del aerosol son atraídos hacia el capilar de vidrio y conducidos hacia el espectrómetro de masas mediante un potencial aún más negativo, de −4500 V. El gas que circula a presión atmosférica en la cámara de nebulización transporta los iones hacia la derecha, a través del capilar, a cuya salida se reduce la presión a ~3 mbar, mediante una bomba de vacío.

La electronebulización precisa un disolvente de cromatografía de baja fuerza iónica, para que los iones del tampón no se superpongan con los iones del analito en el espectro de masas. Un disolvente de cromatografía rico en disolvente orgánico de tensión superficial baja es mejor que un disolvente rico en agua. En cromatografía de fase inversa (apartado 25.1) es conveniente usar una fase estacionaria que retenga fuertemente el analito de modo que se pueda usar un disolvente con una alta fracción de disolvente orgánico. Un caudal de 0,05 a 0,4 mL/min es óptimo para una electronebulización.

La figura 22.16b da más detalles sobre este tipo de ionización, que por lo demás, todavía no está completamente aclarado. El voltaje impuesto entre el nebulizador de acero y la entrada del espectrómetro de masas crea un exceso de carga, mediante reacciones redox en el seno del líquido. Si el nebulizador tiene un voltaje positivo (como se ve en la figura 22.16b), la oxidación enriquece al líquido en iones positivos mediante reacciones diversas, tales como

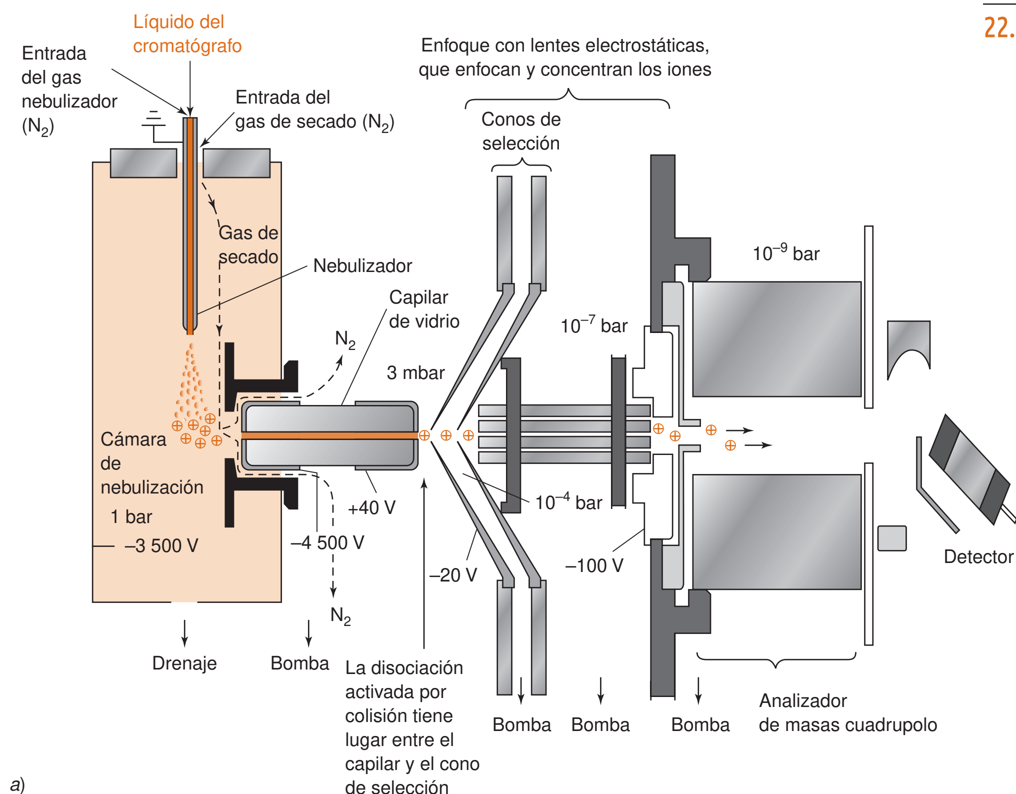


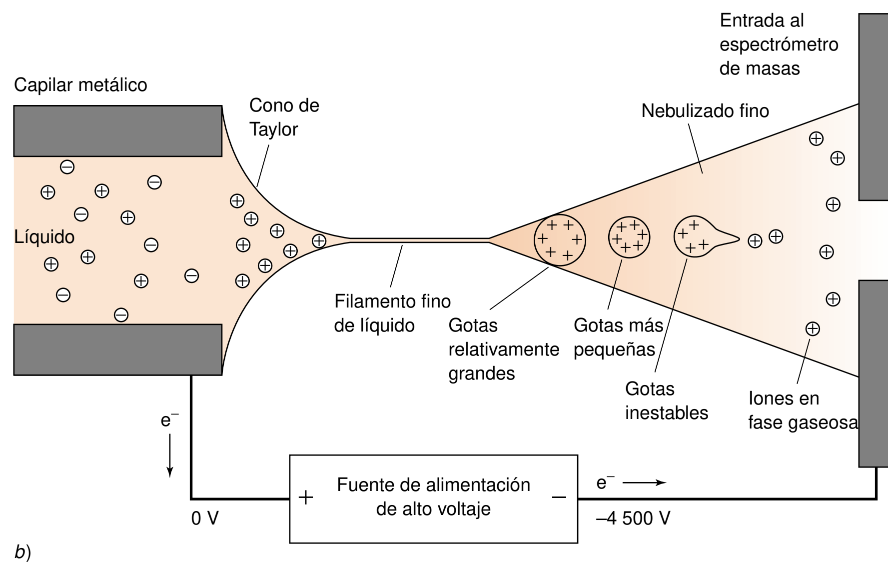
$$Fe(s) \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$$



$$H_2O(l) \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$$

Los electrones procedentes de la oxidación circulan a través del circuito externo, y en ocasiones pueden neutralizar iones positivos gaseosos a la entrada del espectrómetro de masas.





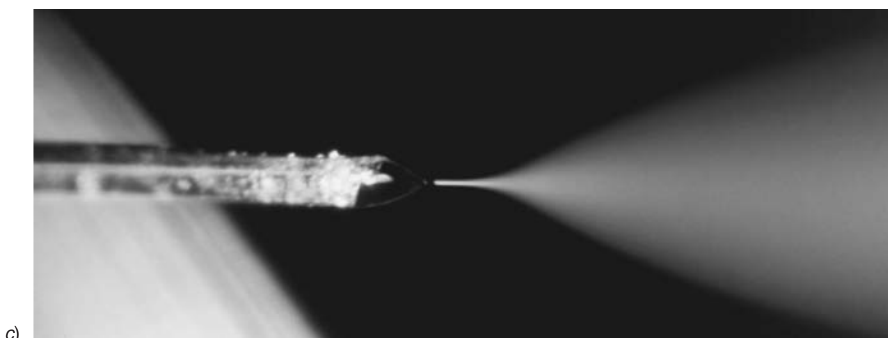


Figura 22.16 *a*) Interfaz para la espectrometría de masas por electronebulización con ayuda neumática. *b*) Formación de iones en fase gaseosa. [Adaptado de E. C. HUANG, T. WACHS, J. J. CONBOY y J. D. HENION, «Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry», *Anal. Chem.*, **1990**, *62*, 713A; y P. KEBARLE y L. TANG, «From Ions in Solution to Ions in the Gas Phase», *Anal. Chem.*, **1993**, *65*, 972A.] *c*) Electronebulización procedente de un capilar de sílice. [Con autorización de R. D. SMITH, Pacific Northwest Laboratory, Richland, WA.]

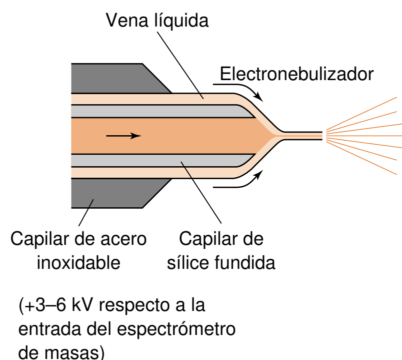
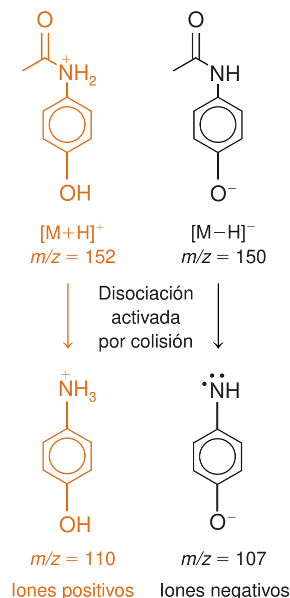


Figura 22.17 Interfaz de electronebulización en electroforesis capilar/espectrometría de masas.

El líquido cargado que sale del capilar forma un cono, y a continuación un filamento fino, que finalmente se rompe en una nube de finas gotitas (figura 22.16c e introducción de este capítulo). Una gotita se reduce aproximadamente a 1 μm por evaporación del disolvente, hasta que las fuerzas repulsivas del exceso de carga igualan a la fuerza cohesiva debida a la tensión superficial. Cuando se llega a este punto la gotita se rompe proyectando diminutas gotitas de diámetro ~10 nm. Éstas se evaporan dejando su carga a iones en fase gaseosa.

En la electronebulización se produce poca fragmentación del analito y sus espectros de masas son sencillos. Se puede aumentar intencionadamente la fragmentación mediante **disociación activada por colisión** (también llamada *disociación inducida por colisión*) en la región que hay entre el capilar de vidrio y el cono de selección (skimmer) de la figura 22.16a. La presión en esta región es de ~3 mbar, y el gas de fondo es fundamentalmente nitrógeno. En la figura 22.16a, la salida de gas del capilar de vidrio está recubierta con una capa metálica que se mantiene a +40 V. La diferencia de potencial entre el cono de selección metálico y el capilar vale $-20 - 40 = -60$ V. Los iones positivos se aceleran a través de estos 60 V chocando con las moléculas de N_2 con suficiente energía para romperse en unos cuantos fragmentos. Ajustando el voltaje del cono del selector se controla el grado de fragmentación. Una pequeña diferencia de voltaje favorece los iones moleculares, mientras que una gran diferencia de voltaje crea fragmentos que ayudan a la identificación del analito. La disociación activada por colisión también tiende a romper complejos como $M(Na^+)$.

Disociación activada por colisión del acetaminofeno.

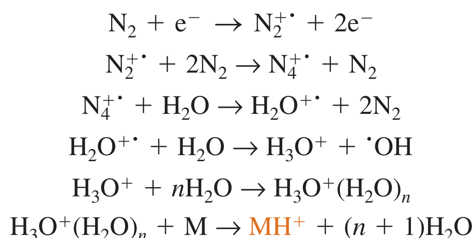


Por ejemplo, con una diferencia de voltaje aplicada al cono de −20 V, el espectro de iones positivos del analgésico acetaminofeno presenta un pico base en m/z 152, correspondiente a la molécula protonada $[M+H]^+$ (especie coloreada al margen). El pico más pequeño en m/z 110 probablemente corresponde al fragmento que aparece en el margen. Cuando la diferencia del voltaje del cono es de −50 V, la disociación activada por colisión disminuye el pico en m/z 152, y aumenta el pico del fragmento en m/z 110. El espectro de iones negativos del acetaminofeno tiene un gran pico a m/z 150 correspondiente a la especie $[M-H]^-$. A medida que la diferencia de voltaje del cono aumenta de +20 a +50 V, este pico disminuye y aumenta un fragmento en m/z 107,

La figura 22.17 muestra una interfase para electroforesis capilar.[15] El capilar de sílice está dentro de un capilar de acero inoxidable, que se mantiene al potencial de salida que exige la electroforesis. El acero mantiene el contacto eléctrico con el líquido que se encuentra dentro del capilar de sílice, a través de una película de líquido que circula entre los dos capilares. La vena líquida que típicamente consiste en una mezcla de disolvente mixto orgánico acuoso, constituye aproximadamente el 90% del aerosol.

Ionización química a presión atmosférica

La **ionización química a presión atmosférica** utiliza el calor y una corriente coaxial de N_2 para convertir el eluato en un fino aerosol a partir del cual se evapora el disolvente y el analito (figura 22.18). A semejanza de la ionización química en la fuente iónica de un espectrómetro de masas, la ionización química a presión atmosférica crea nuevos iones a partir de reacciones en fase gaseosa entre iones y moléculas. El rasgo distintivo de esta técnica es que se aplica un elevado voltaje a una aguja metálica en el camino del aerosol. Se forma una corona eléctrica (un plasma que contiene partículas cargadas) alrededor de la aguja que inyecta electrones dentro del aerosol, donde una secuencia de reacciones puede crear iones tanto positivos como negativos.[16] Por ejemplo, el analito protonado, MH^+, se puede formar de la siguiente manera:



$$N_2 + e^- \rightarrow N_2^{+\cdot} + 2e^-$$
$$N_2^{+\cdot} + 2N_2 \rightarrow N_4^{+\cdot} + N_2$$
$$N_4^{+\cdot} + H_2O \rightarrow H_2O^{+\cdot} + 2N_2$$
$$H_2O^{+\cdot} + H_2O \rightarrow H_3O^+ + {}^{\cdot}OH$$
$$H_3O^+ + nH_2O \rightarrow H_3O^+(H_2O)_n$$
$$H_3O^+(H_2O)_n + M \rightarrow MH^+ + (n+1)H_2O$$

La agrupación iónica, $H_3O^+(H_2O)_{20}(g)$ se mostró en la figura 6.6.

El analito M también podría producir un ion negativo por captura electrónica:



$$M + e^- \rightarrow M^{-\cdot}$$

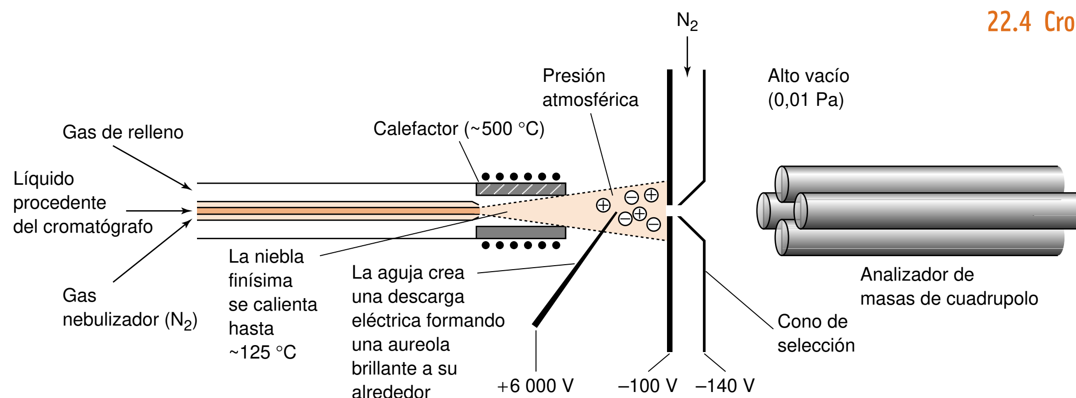
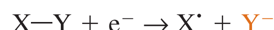


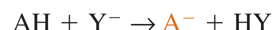
Figura 22.18 Interfaz entre una columna de cromatografía de líquidos y un espectrómetro de masas con ionización química a presión atmosférica. Se produce un fino aerosol por la corriente gaseosa de nebulización y por calefacción. La descarga eléctrica con corona, creada por la aguja, produce iones gaseosos a partir del analito. [De E. C. HUANG, T. WACHS, J. J. CONBOY y J. D. HENION, «Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry», *Anal. Chem.*, **1990**, *62*, 713A.]

Una molécula, X—Y, en el eluato podría originar iones negativos mediante reacciones tales como



$$X{-}Y + e^- \rightarrow X^{\bullet} + Y^-$$

La especie Y^- podría sustraer un protón de un analito débilmente ácido AH:



$$AH + Y^- \rightarrow A^- + HY$$

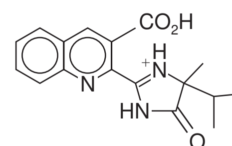
La ionización química a presión atmosférica se puede aplicar a una gran variedad de analitos, y es compatible con caudales de cromatografía hasta de 2 mL/min. De ordinario, para poder ser observado el analito, M, debe ser capaz de formar el ion protonado, MH^+. La ionización química a presión atmosférica tiende a producir iones de una sola carga y no es adecuado para macromoléculas como proteínas. A menudo se produce tan poca fragmentación que no se obtiene más información estructural que la masa molecular. Sin embargo, al igual que en electronebulización, se puede ajustar la diferencia de voltaje del cono de selección, y de ese modo favorecer una *disociación activada por colisión,* para producir un pequeño número de fragmentos.

La ionización química a presión atmosférica *crea iones gaseosos a partir de moléculas neutras del analito.* El analito debe tener cierta volatilidad. Para moléculas no volátiles, como azúcar y proteínas, se puede usar la electronebulización.

Detección de un ion seleccionado y detección de una reacción seleccionada

La *detección de un ion seleccionado* y la *detección de una reacción seleccionada* aumentan la selectividad de la espectrometría de masas respecto a un determinado analito, y mejoran su sensibilidad, puesto que disminuyen la respuesta a otros iones fuera de los de interés (es decir, disminuyen el ruido de fondo). La figura 22.19a muestra un cromatograma de líquidos obtenido mediante absorbancia en UV para analizar una mezcla de herbicidas (designados del 1 al 6) que se añadieron deliberadamente al agua de un río a concentraciones aproximadas de 1 ppb. La ancha banda de donde salen los analitos representa muchas sustancias naturales que hay en el agua del río. El modo más sencillo de usar un espectrómetro de masas como detector en cromatografía es sustituir el detector de UV, y sumar la corriente total de todos los iones de todas las masas detectadas por encima de un valor seleccionado. Este **cromatograma reconstruido de iones totales** se muestra en la figura 22.19b que está igual de sobrecargado que el cromatograma de UV, porque todas las sustancias que salen juntas del cromatógrafo, en cualquier momento, contribuyen a la señal. Se describe este cromatograma como «reconstruido», porque lo crea un ordenador a partir de los espectros de masas individuales registrados durante la cromatografía.

Para conseguir mayor selectividad se usa una **detección de ion seleccionado**, basado en el ajuste del espectrómetro de masas para que detecte sólo unos pocos valores de m/z (nunca más de 4 ó 5 en cada intervalo). La figura 22.19c muestra el **cromatograma de ion seleccionado** que registra sólo el ion de m/z 312. La señal corresponde a MH^+ del herbicida 6, que es imazaquina. La relación señal/ruido en una detección de ion seleccionado es



Imazaquina H^+ (m/z 312)

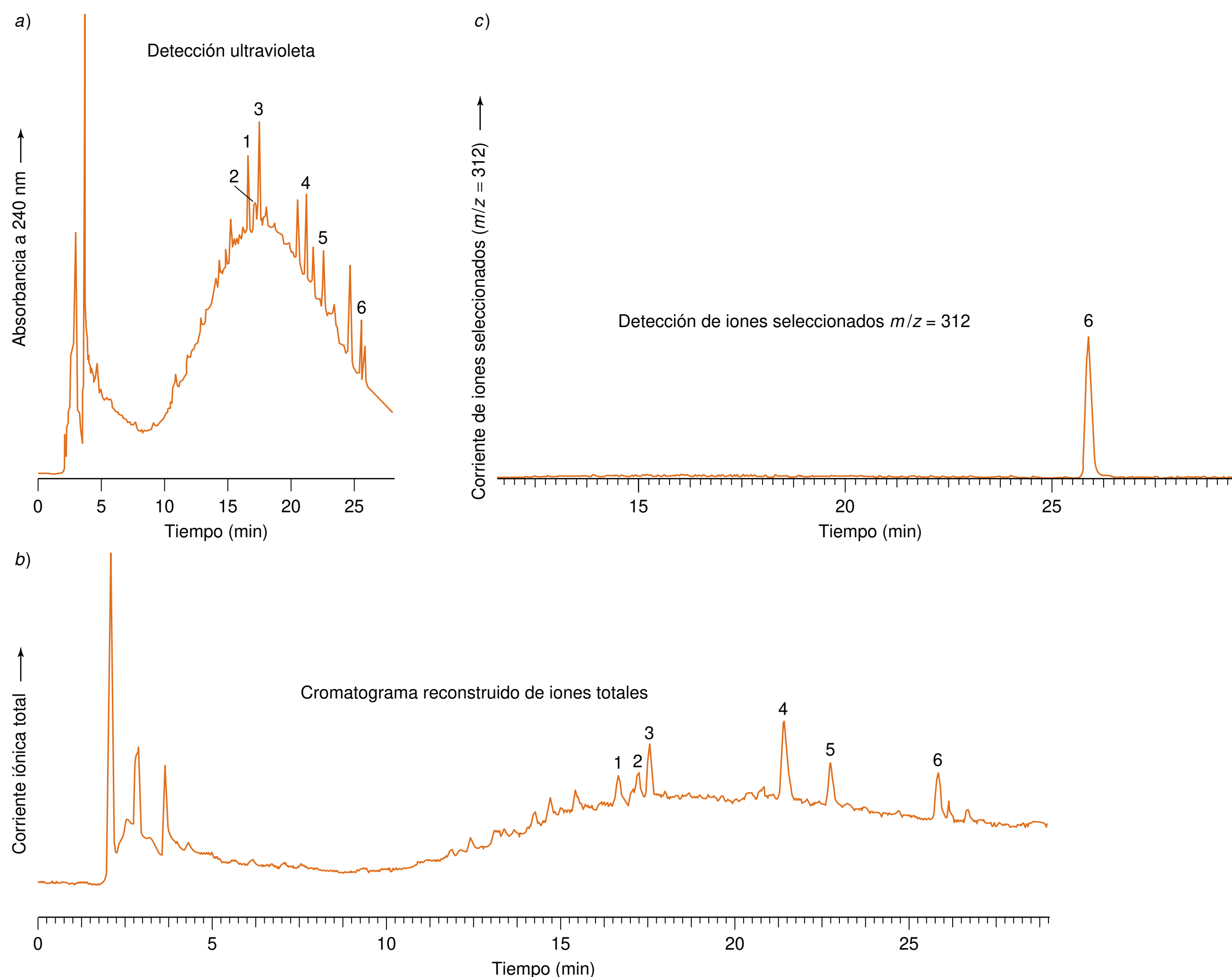


Figura 22.19 Los cromatogramas de herbicidas (indicados del 1 al 6) añadidos a agua de río a concentraciones de alrededor de 1 ppb son una prueba del aumento de la relación señal/ruido cuando se trabaja por control de iones seleccionados. *a*) Detección UV a 240 nm. *b*) Cromatograma reconstruido de iones totales mediante electronebulización. *c*) Detección de ion seleccionado a *m/z* 312 mediante electronebulización [Tomado de A. Laganà, G. Fago y A. Marino, «Simultaneous Determination of Imidazolinone Herbicides from Soil and Natural Waters», *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 121.]

mayor que la relación señal/ruido de los cromatogramas *a* o *b* porque: (1) la mayor parte del tiempo de adquisición de espectros se emplea en recoger los datos en un pequeño intervalo de masas y (2) pocos herbicidas, fuera del analito buscado, dan una señal a *m/z* 312.

La detección de una reacción seleccionada es una de las distintas técnicas que se llevan a cabo mediante filtros de masas consecutivos. A estas técnicas se les llama en su conjunto *espectrometría de masas tándem*, o *espectrometría de masas/espectrometría de masas* (o simplemente *MS/MS*). El proceso que tiene lugar en Q2 es *disociación activada por colisión*.

La selectividad y la relación señal/ruido se pueden aumentar mucho utilizando **detección de una reacción seleccionada**, como se ilustra en la figura 22.20, con un *espectrómetro de masas de cuadrupolo triple*. La mezcla de iones entra en el cuadrupolo Q1, que sólo deja pasar un **ion precursor** seleccionado a la segunda etapa, Q2. A su vez, este cuadrupolo deja pasar todos los iones de todas las masas a la tercera etapa, Q3. Sin embargo, mientras está en Q2, que se llama *cámara de colisión*, el ion precursor choca con N_2 o Ar a una presión de aproximadamente 10^{-8}–10^{-6} bar, y se rompe en fragmentos llamados **iones-producto**. El cuadrupolo Q3 deja pasar al detector sólo ciertos iones-producto específicos.

La detección de una reacción seleccionada es muy selectiva para el analito de interés. Un ejemplo puede ser el análisis de estrógenos humanos en aguas residuales en concentraciones de ppt (ng/L). Los estrógenos son hormonas que intervienen en el ciclo del ovario. El estrógeno sintético 17α-etinilestradiol (designado EE_2) es un anticonceptivo. Incluso a niveles de ppt, algunos estrógeno pueden perturbar la reproducción de peces.

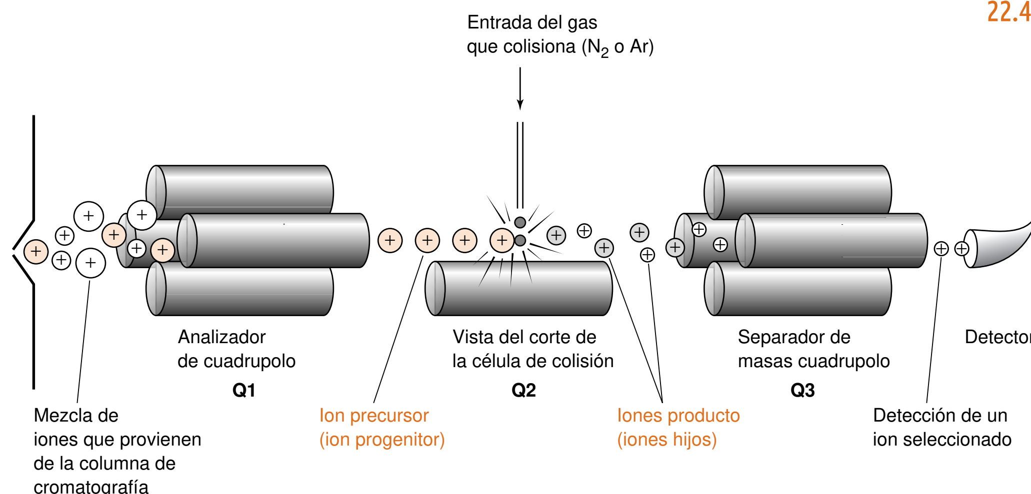


Figura 22.20 Principio de una detección de una reacción seleccionada, también llamada espectrometría de masa tándem, espectrometría de masas/espectrometría de masas o simplemente MS/MS.

Un proyecto hecho en Italia midió los estrógenos que llegan a medios acuáticos procedentes de residuos humanos. Las aguas residuales contienen miles de compuestos orgánicos, muchos en altas concentraciones. Medir nanogramos de un analito no estaba al alcance de la Química analítica hasta muy recientemente. Era necesario una *preparación de muestra* para eliminar los compuestos polares de los analitos menos polares, y para *preconcentrar* el analito. Se filtró una muestra natural (150 mL) para eliminar partículas de más de 1,5 μm, y después se pasó a través de un cartucho de *extracción en fase sólida* (apartado 28.3), que contenía carbón activo para retener el analito. El cartucho se lavó con disolventes polares para eliminar los componentes polares. Se tomó a continuación la fracción que contenía los estrógenos pasando por el cartucho una mezcla de diclorometano y metanol. Se evaporó esta fracción, y se disolvió el residuo en 200 μL de una disolución acuosa que contenía otro estrógeno como estándar interno. Finalmente se inyectó un volumen de 50 μL en la columna cromatográfica.

En la *preconcentración*, el analito se recoge de 150 mL, y se disuelve en 200 μL. La concentración aumenta en un factor de

$$\frac{150 \times 10^{-3}\ \text{L}}{200 \times 10^{-6}\ \text{L}} = 750$$

Una concentración de 3,6 ng/L en aguas residuales se convierte en 750 × 3,6 ng/L = 2,7 μg/L para cromatografía.

La figura 22.21a muestra el espectro de masas de la molécula desprotonada del estrógeno EE_2, obtenido por disociación activada por colisión. El *ion precursor* $[M-H]^-$ (*m/z* 295) obtenido mediante electronebulización, se aisló en un analizador Q1, como el de la figura 22.20, y

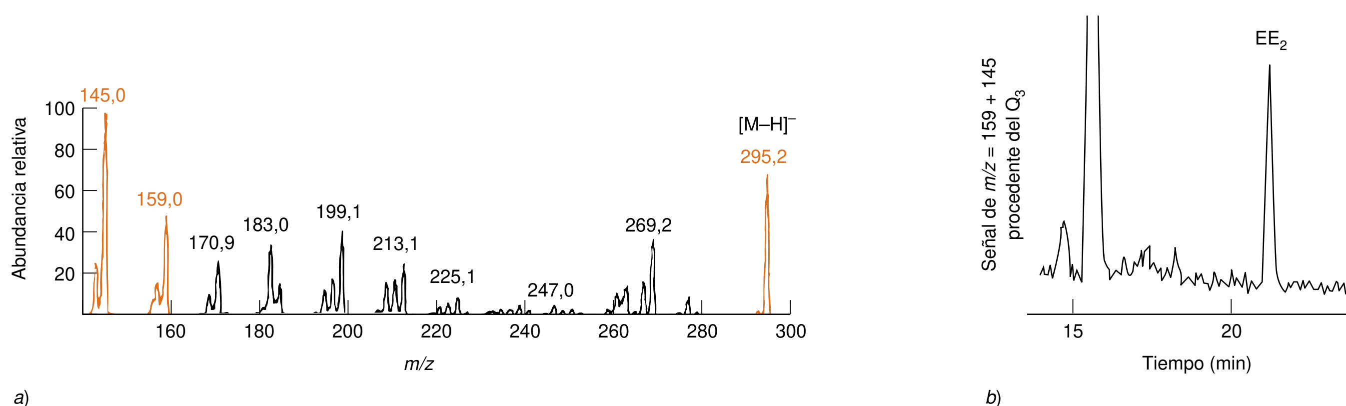
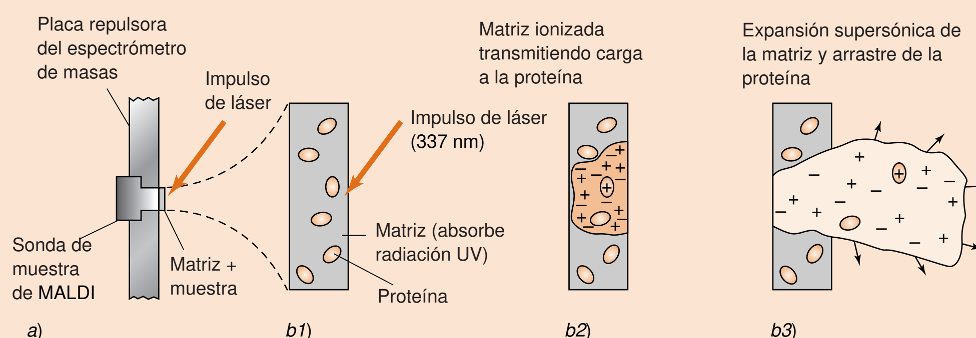


Figura 22.21 *a*) Espectro de masas tándem por electronebulización del estrógeno EE_2 puro. El ion $[M-H]^-$ (*m/z* 295) se seleccionó en el cuadrupolo Q1 de la figura 22.20, se disoció en Q2, y todo el espectro de los fragmentos se midió en el Q3. *b*) Cromatograma que detecta la reacción seleccionada mostrando la elución de 3,6 ng/L de estrógeno EE_2 extraído de aguas residuales. La señal es la suma de *m/z* 159 + 145 procedente del Q3, cuando se seleccionó *m/z* 295 en Q1. [Tomado de C. Baronti, R. Curini, G. D'Ascenzo, A. di Corcia, A. Gentili y R. Samperi, «Monitoring Estrogens at Activated Sludge Sewage Treatment Plants and in a Receiving River Water», *Environ. Sci. Tech.*, **2000**, *34*, 5059.]

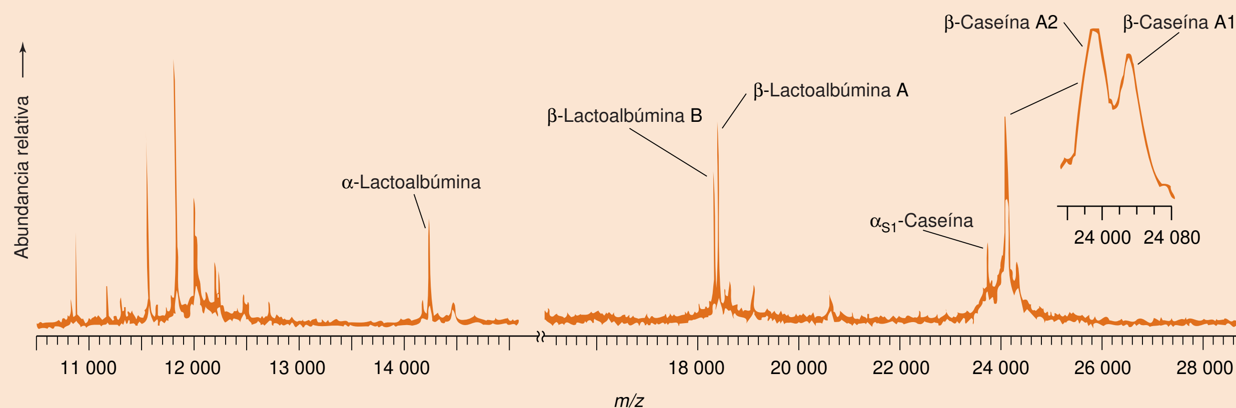
Recuadro 22.4 Ionización/desorción por láser asistida por matriz

Los métodos recomendados para introducir proteínas u otras macromoléculas en espectrómetros de masas son la electronebulización y la **ionización/desorción por láser asistida por matriz (MALDI)**.[10,21] La mayoría de las veces, MALDI se usa con un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo, que puede medir m/z hasta 10^6. Para preparar una muestra destinada a MALDI, se mezcla 1 μL de una disolución de analito 10 μM con 1 mL de una disolución 1-100 mM de un compuesto que absorbe en el ultravioleta, como el ácido-2,5-dihidroxibenzoico (la *matriz*), directamente en una sonda que se ajusta a la fuente del espectrómetro. Al evaporarse el líquido deja una mezcla íntima de pequeños cristales de la matriz más el analito.

Para introducir los iones en fase gaseosa al espectrómetro de masas se dirige directamente hacia la muestra un breve impulso (de 600 ps) procedente de un láser de infrarrojos o ultravioleta. La matriz se vaporiza y se expande en fase gaseosa, arrastrando con ella el analito. La elevada proporción de matriz/muestra impide la asociación de las moléculas de analito, y suministra las especies protonadas o iónicas que transfieren carga al analito, la mayoría del cual transporta una única carga. Poco después de que los iones se expanden en la fuente, se aplica un impulso de voltaje a la placa posterior, que lanza los iones dentro del espectrómetro.[22] El poder de resolución es de 10^3-10^4, y la exactitud de las masas medidas puede ser de 0,005%−0,05%. El espectro de abajo muestra las proteínas de la leche, analizadas sin ninguna preparación de muestra, excepto su mezcla con la matriz.



Secuencia de fenómenos en un proceso de ionización/desorción por láser ayudado por la matriz. *a*) Mezcla desecada de analito y matriz depositada sobre una sonda que se inserta en la placa posterior de la fuente de iones. *b1*) Vista ampliada del impulso del láser que incide sobre la muestra. *b2*) La matriz se ioniza y vaporiza por el láser, y transfiere carga al analito. *b3*) El vapor se expande formando una pluma supersónica.



Espectro de masas parcial de leche de vaca (que contiene un 2% de grasa de leche) observado por espectrometría de masas de tiempo de vuelo-MALDI. [Tomado de R. M. Whittal y L. Li, «Time-Lag Focusing MALDI-TOF Mass Spectrometry», *Am. Lab.*, December 1997, p. 30.]

se envió a un Q2 para su *disociación activada por colisión.* A continuación todos los fragmentos de $m/z > 140$ se analizaron por el Q3, obteniéndose finalmente el espectro de masas de la figura 22.21a. Para una *detección de reacción seleccionada*, sólo se seleccionó en el Q3 los iones producto de m/z 159 y 145. El cromatograma de la figura 22.21b muestra la señal de estos iones-producto cuando se selecciona el ion m/z 295 en Q1. A partir del área del pico correspondiente a EE_2 se calculó su concentración en el agua residual, que resultó ser 3,6 ng/L. Sorprendentemente, existen otros compuestos que contribuyen con señales espectrales de masas con este mismo par de masas (295 → 159 + 145) a tiempos de elución entre 15 y 18 minutos. El EE_2 se identificó por su tiempo de retención y su espectro de masas completo.

Electronebulización de proteínas

La electronebulización es muy adecuada para el estudio de macromoléculas cargadas, como las proteínas.[17,18] Se ha usado para estudiar virus con masas de hasta 40 MDa.[19] Una proteína típica tiene cadenas laterales de ácidos carboxílicos y aminas (tabla 11.1), que le confieren una carga neta positiva o negativa, dependiendo del pH. La electronebulización (figura 22.16) hace pasar a la fase gaseosa iones preexistentes en la disolución. Cada pico en el espectro de masas de la proteína, citocromo *c*, en la figura 22.22 proviene de moléculas con diferente número de protones, MH_n^{n+}.[20]

El recuadro 22.4 describe la técnica MALDI, que es la otra forma más útil de introducir proteínas en un espectrómetro de masas.

Aunque se han marcado cargas en cuatro de los picos, no se sabe qué cargas son si no se analiza el espectro. Si se puede hallar la carga de cada especie, se puede hallar la masa molecular, M, de la proteína neutra. Para hallar la carga, consideremos un pico de $m/z = m_n$, formado a partir de la molécula neutra con n protones:

$$m_n = \frac{\text{masa}}{\text{carga}} = \frac{M + n(1{,}008)}{n} = \frac{M}{n} + 1{,}008 \quad \Rightarrow \quad \boxed{m_n - 1{,}008 = \frac{M}{n}} \tag{22.4}$$

La masa es la suma de las masas de la proteína (M) más n átomos de hidrógeno ($n \times 1{,}008$).

El siguiente pico, de m/z inferior, debe tener $n + 1$ protones y una carga $n + 1$. Para este pico se cumple

$$m_{n+1} = \frac{M + (n+1)(1{,}008)}{n+1} = \frac{M}{n+1} + 1{,}008 \quad \Rightarrow \quad \boxed{m_{n+1} - 1{,}008 = \frac{M}{n+1}} \tag{22.5}$$

Dividiendo las dos expresiones de los recuadros se obtiene

$$\frac{m_n - 1{,}008}{m_{n+1} - 1{,}008} = \frac{M/n}{M/(n+1)} = \frac{n+1}{n} \tag{22.6}$$

Despejando n en la ecuación 22.6 se obtiene la carga del pico m_n:

$$n = \frac{m_{n+1} - 1{,}008}{m_n - m_{n+1}} \tag{22.7}$$

La tabla 22.3 resume las operaciones aritméticas que se necesitan para hallar la carga

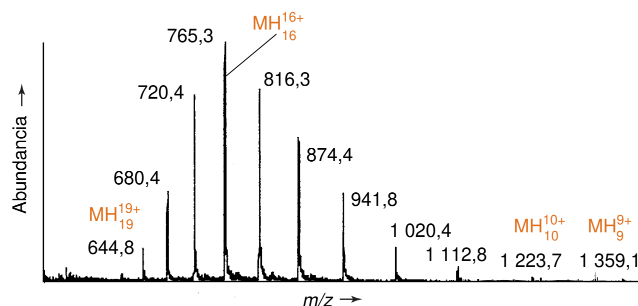


Figura 22.22 Espectro de masas mediante cuadrupolo y electronebulización de citocromo *c* de buey acidificado, que muestra los picos de especies con diferente número de protones, MH_n^{n+}. [Tomado de T. Wachs y J. Henion, «Electrospray Device for Coupling Microscale Separations and Other Miniaturized Devices with Electrospray Mass Spectrometry», *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 632.]

de cada pico, n, con la ecuación 22.7. El valor de n se calcula en la columna 4. La carga del primer pico en m/z 1359,1 es $n = 9$. Se asigna este pico MH_9^{9+}. El siguiente pico a m/z 1223,7 es MH_{10}^{10+}, y así en los demás casos.

A partir de cualquier pico se puede hallar la masa de la molécula neutra reordenando el lado derecho de la ecuación 22.4:

$$M = n \times (m_n - 1{,}008) \tag{22.8}$$

Las masas calculadas con la ecuación 22.8 aparecen en la última columna de la tabla 22.3. Una limitación en la exactitud de la determinación de la masa molecular es la exactitud de la escala m/z del espectro de masas. Con este fin, se deben usar proteínas de masa conocida para calibrar el instrumento.

Tabla 22.3 Análisis del espectro de masas mediante electronebulización del citocromo *c* de la figura 22.22

m/z observada $\equiv m_n$	$m_{n+1} - 1{,}008$	$m_n - m_{n+1}$	Carga $= n = \dfrac{m_{n+1} - 1{,}008}{m_n - m_{n+1}}$	Masa molecular $= n \times (m_n - 1{,}008)$
1 359,1	1 222,7	135,4	9,03 ≈ 9	$1{,}222_3 \times 10^4$
1 223,7	1 111,8	110,9	10,03 ≈ 10	$1{,}222_7 \times 10^4$
1 112,8	1 019,4	92,4	11,03 ≈ 11	$1{,}223_0 \times 10^4$
1 020,4	940,8	78,6	11,97 ≈ 12	$1{,}223_3 \times 10^4$
941,8	873,4	67,4	12,96 ≈ 13	$1{,}223_0 \times 10^4$
874,4	815,3	58,1	14,03 ≈ 14	$1{,}222_7 \times 10^4$
816,3	764,3	51,0	14,99 ≈ 15	$1{,}222_9 \times 10^4$
765,3	719,4	41,9	16,02 ≈ 16	$1{,}222_9 \times 10^4$
720,4	679,4	40,0	16,98 ≈ 17	$1{,}223_0 \times 10^4$
680,4	643,8	35,6	18,08 ≈ 18	$1{,}222_9 \times 10^4$
644,8				$1{,}223_2 \times 10^4$
				media $= 1{,}222_9\ (\pm 0{,}000\ 3) \times 10^4$

Datos tomados de T. Wachs y J. Henion, «Electrospray Device for Coupling Microscale Separations and Other Miniaturized Devices with Electrospray Mass Spectrometry», *Anal. Chem.,* **2001**, *73*, 632. Ver también M. Mann, C. K. Meng y J. B. Fenn, «Interpreting Mass Spectra of Multiply Charged Ions», *Anal. Chem.,* **1989**, *61*, 1702.

Términos importantes

Anillos más dobles enlaces
Cromatograma de ion seleccionado
Cromatograma reconstruido de iones totales
Detección de un ion seleccionado
Detección de una reacción seleccionada
Disociación activada por colisión
Electronebulización
Espectro de masas
Espectrometría de masas
Espectrómetro de masas cuadrupolo de trampa iónica
Espectrómetro de masas de cuadrupolo de transmisión
Espectrómetro de masas de doble enfoque
Espectrómetro de masas de sector magnético
Espectrómetro de masas de tiempo de vuelo
Ion molecular
Ion precursor
Ion producto
Ionización electrónica
Ionización química
Ionización química a presión atmosférica
Ionización/desorción por láser asistida por matriz
Masa atómica
Masa molecular
Masa nominal
Pico base
Poder de resolución
Regla del nitrógeno

Resumen

En la fuente de iones de un espectrómetro de masas se crean o desorben iones. Las moléculas neutras se convierten en iones por ionización electrónica (que produce un ion molecular, $M^{+\bullet}$, y muchos fragmentos), o por ionización química (que tiende a crear MH^+, y pocos fragmentos). Un espectrómetro de masas de sector magnético separa los iones gaseosos en función de sus diferencias de relación masa/carga (m/z), acelerándolos en un campo eléctrico, y separándolos después de hacerles describir arcos de diferente curvatura. Al final del arco, los iones se detectan en un multiplicador electrónico, que funciona de forma semejante a un tubo fotomultiplicador en un espectrofotómetro. El espectro de masas es una representación de la respuesta del detector frente al valor de m/z. Un espectrómetro de

masas de doble enfoque se caracteriza por una gran resolución, y está basado en el empleo de un sector eléctrico junto con un sector magnético para seleccionar iones del mismo valor m/z, aprovechando pequeñas diferencias de energía cinética. Otros analizadores de masas son el espectrómetro de masas de cuadrupolo de transmisión, el espectrómetro de masas de tiempo de vuelo, y el de cuadrupolo de trampa iónica. El instrumento de tiempo de vuelo es capaz de una gran velocidad de adquisición de medidas, y no tiene prácticamente límite superior de masa. El poder de resolución se define como $m/\Delta m$ o $m/m_{1/2}$, donde m es la masa que se mide, Δm es la diferencia de masa entre dos picos con una separación de valle entre ellos del 10%, y $m_{1/2}$ es la anchura de un pico a la mitad de la altura.

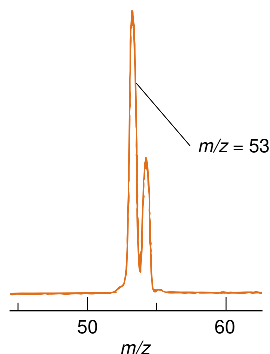
En un espectro de masas, el ion molecular es el de mayor m/z de los picos «significativos», que no puede ser atribuido a isótopos o a señales de fondo. De una composición molecular dada, se deben poder predecir las intensidades relativas de los picos isotópicos a M+1, M+2, etc. Entre los elementos comunes, el Cl y el Br tienen perfiles isotópicos típicos, que son útiles para el diagnóstico. A partir de la composición molecular, la ecuación anillos + dobles enlaces puede ayudar a proponer estructuras. Un compuesto orgánico con un número impar de átomos de nitrógeno tendrá una masa impar. Los fragmentos iónicos que provienen de la rotura y reordenación de enlaces suministran claves sobre la estructura molecular.

El gas que emerge de una columna capilar de cromatografía de gases puede ir directamente a la fuente iónica y ser introducida en el espectrómetro de masas, dando así información cualitativa y cuantitativa de los componentes de una mezcla. En cromatografía de líquidos, la ionización química a presión atmosférica utiliza una aguja con una descarga con corona para crear una nube de diversos iones gaseosos. También se puede utilizar una electronebulización, aplicando un elevado voltaje a la salida de la columna, que combinado con una corriente coaxial de N_2, genera un fino aerosol que contiene las especies cargadas que ya estaban presentes en la fase líquida. El analito, a menudo, se asocia con otros iones para dar especies como $[MNa]^+$ o $[M(CH_3CO_2)]^-$. El control de pH ayuda a asegurar que los iones seleccionados se encuentran en su forma aniónica o catiónica. Tanto la ionización química a presión atmosférica, como la electronebulización tienden a producir iones no fragmentados. La disociación activada por colisión, que produce fragmentos iónicos, se controla mediante el voltaje del cono que hay a la entrada del espectrómetro de masas. La electronebulización de proteínas crea típicamente una serie de iones muy cargados como MH_n^{n+}. La ionización por desorción por láser asistida por la matriz, es una forma suave de producir iones de proteína intacta, predominantemente monocargados, en espectrometría de masas.

Un cromatograma reconstruido de iones totales muestra la señal de todos los iones de m/z por encima de un valor escogido, que salen de un cromatógrafo, en función del tiempo. La detección de un ion seleccionado o de pocos valores de m/z es selectiva de uno o pocos analitos. En la detección de una reacción seleccionada se selecciona un ion precursor mediante un filtro de masas y se pasa a una cámara de colisión, donde se rompe en varios productos. A continuación, se seleccionan uno (o más) iones-producto, mediante un segundo filtro de masas, antes de pasar al detector. Este proceso es muy selectivo para un solo analito, y aumenta enormemente la relación señal/ ruido de este analito.

Ejercicios

22.A. Medir la anchura a mitad de altura del pico a $m/z = 53$, y calcular el poder de resolución del espectrómetro a partir de la expresión $m/m_{1/2}$. ¿Se podría esperar que sea capaz de resolver dos picos a 100 y 101 Da?



Espectro de masas tomado de V. J. Angelico, S. A. Mitchell y V. H. Wysocki, «Low-Energy Ion–Surface Reactions of Pyrazine with Two Classes of Self-Assembled Monolayers», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 2603.

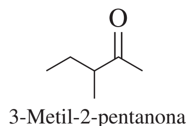
22.B. ¿Qué poder de resolución se necesita para distinguir $CH_3CH_2^+$ de $HC{\equiv}O^+$?

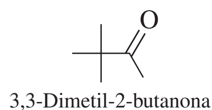
22.C. *Perfiles isotópicos*. Consideremos un elemento con dos isótopos cuyas abundancias naturales son a y b ($a + b = 1$). Si hay n átomos de un elemento en un compuesto, la probabilidad de encontrar las combinaciones de isótopos se deduce del desarrollo del binomial $(a + b)^n$. En el caso del carbono, las abundancias son a = 0,989 3 para ^{12}C y b = 0,010 7 para ^{13}C. La probabilidad de encontrar dos átomos ^{12}C en acetileno, $HC{\equiv}CH$, viene dada por el primer término del desarrollo de $(a + b)^2 = a^2 + 2ab + b^2$. El valor de a^2 es $(0{,}989\,3)^2 = 0{,}978\,7$, de modo que la probabilidad de encontrar dos átomos ^{12}C en acetileno es 0,978 7. La probabilidad de encontrar un $^{12}C + ^{13}C$ es $2ab = 2(0{,}989\,3)(0{,}010\,7) = 0{,}021\,2$. La probabilidad de encontrar dos ^{13}C es $(0{,}010\,7)^2 = 0{,}000\,114$. El ion molecular, por definición, contiene dos átomos ^{12}C. El pico M+1 contiene un ^{12}C más un ^{13}C. La intensidad de M + 1 relativo a $M^{+\bullet}$ será $(0{,}021\,2)/(0{,}978\,7) = 0{,}021\,7$. (No se tiene en cuenta el ^2H, porque su abundancia natural es pequeña.) Predecir las cantidades relativas de $C_6H_4{}^{35}Cl_2$, $C_6H_4{}^{35}Cl^{37}Cl$ y $C_6H_4{}^{37}Cl_2$ en el 1,2-diclorobenceno. Trazar un diagrama de barras de distribución, semejante al de la figura 22.6.

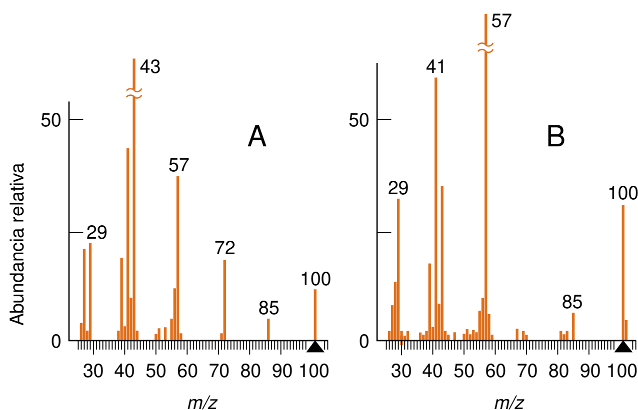
22.D. ***a***) Hallar el número de anillos más dobles enlaces en una molécula de composición $C_{12}H_{14}$, y dibujar una posible estructura.

b) Para un ion o radical, la fórmula de anillos más dobles enlaces da respuestas no enteras, porque la fórmula está basada en valencias de moléculas neutras con todos los electrones apareados. ¿Cuántos anillos y dobles enlaces se pueden predecir para $C_4H_{10}NO^+$? Dibujar una estructura de $C_4H_{10}NO^+$.

22.E. ***a***) Los espectros A y B pertenecen a los isómeros de $C_6H_{12}O$ que se representan abajo. Explicar cómo se puede asignar a cada isómero el correspondiente espectro.



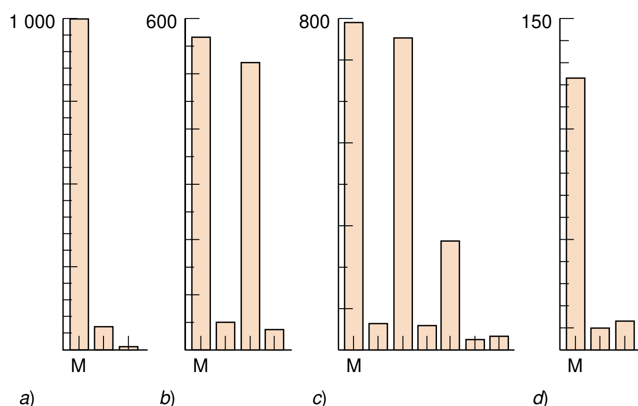




Espectros de masas de cetonas isoméricas de composición $C_6H_{12}O$. Tomado de NIST/EPA/NIH Mass Spectral Database.[3]

b) La intensidad del pico M+1 de *m*/*z* debe ser incorrecto en ambos espectros. Falta por completo en el espectro A, y es demasiado intenso (15,6% de la intensidad de $M^{+\cdot}$) en el espectro B. ¿Cuál debería ser la intensidad de M+1 en relación a $M^{+\cdot}$ para la composición elemental $C_6H_{12}O$?

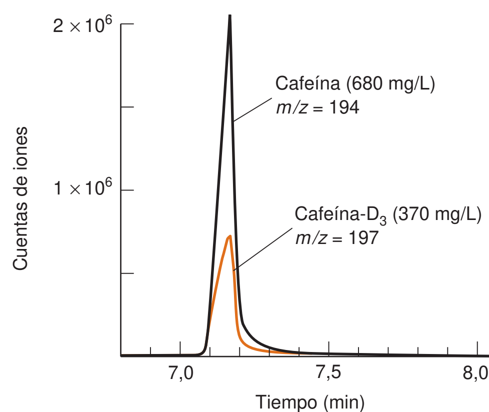
22.F. (Este es un problema largo, indicado para un trabajo de grupo.) En la siguiente figura se muestran las intensidades relativas de la región de ion molecular de varios compuestos. Sugerir una composición de cada molécula, y calcular las intensidades esperadas de picos isotópicos.



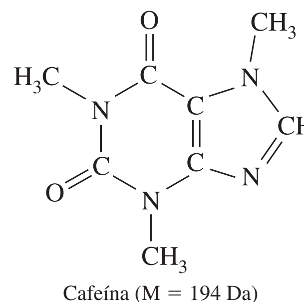
Datos espectrales para el ejercicio 22.F. Tomado de NIST/EPA/NIH Mass Spectral Database.[3]

a) (intensidad) *m*/*z*: 94 (999), 95 (68), 96 (3).
b) (intensidad) *m*/*z*: 156 (566), 157 (46), 158 (520), 159 (35).
c) (intensidad) *m*/*z*: 224 (791), 225 (63), 226 (754), 227 (60), 228 (264), 229 (19), 230 (29).
d) (intensidad) *m*/*z*: 154 (122), 155 (9), 156 (12). (*Pista* contiene azufre.)

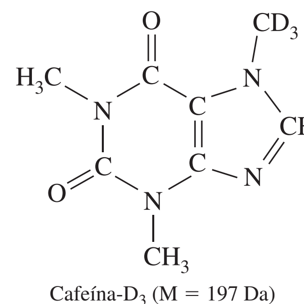
22.G. *Análisis cuantitativo por detección de un ion escogido*. La cafeína presente en bebidas y en la orina se puede medir añadiendo cafeína-D_3 como estándar interno, y usando la detección de un ion escogido para medir cada compuesto por cromatografía de gases. La figura que sigue muestra los cromatogramas de masas de la cafeína (*m*/*z* 194) y de la cafeína-D_3 (*m*/*z* 197), que tienen casi el mismo tiempo de retención.



Cromatograma de masas con detección de un ion seleccionado, que muestra la elución de la cafeína y de la cafeína-D_3 de una columna capilar de cromatografía de gases. [De D. W. Hill, B. T. McSharry y L. S. Trzupek, «Quantitative Analysis by Isotopic Dilution Using Mass Spectrometry», *J. Chem. Ed.*, **1988**, *65*, 907.]



Cafeína (M = 194 Da)



Cafeína-D_3 (M = 197 Da)

Suponer que se obtienen los siguientes datos de las mezclas estándar:

Cafeína (mg/L)	Cafeína-D_3 (mg/L)	Área del pico de la cafeína	Área del pico de la cafeína-D_3
$13{,}60 \times 10^2$	$3{,}70 \times 10^2$	11 438	2 992
$6{,}80 \times 10^2$	$3{,}70 \times 10^2$	6 068	3 237
$3{,}40 \times 10^2$	$3{,}70 \times 10^2$	2 755	2 819

El volumen inyectado fue diferente en las tres determinaciones.

a) Calcular el factor de respuesta media mediante la ecuación

$$\frac{\text{Área de señal del analito}}{\text{Área de señal del patrón}} = F\left(\frac{\text{concentración del analito}}{\text{concentración del patrón}}\right)$$

b) Para analizar una bebida de cola, se trató 1,000 mL de bebida con 50,0 mL de disolución estándar en metanol que contenía 1,11 g/L de cafeína-D_3. La disolución mezcla se pasó a través de un cartucho de extracción en fase sólida que retuvo la cafeína. Los solutos polares se eliminaron con agua. A continuación la cafeína se recuperó del cartucho con un disolvente orgánico, y se evaporó el disolvente hasta sequedad. El residuo se disolvió en 50 mL de metanol para hacer la cromatografía de gases. Las áreas de los picos fueron 1144 para el pico m/z 197, y 1733 para el m/z 194. Hallar la concentración de cafeína (mg/L) en la bebida.

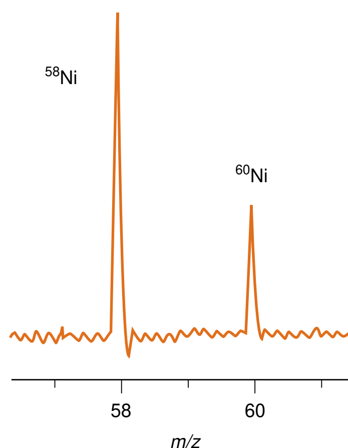
Problemas

¿Qué es la espectrometría de masas?

22.1. Describir brevemente cómo funciona un espectrómetro de masas de sector magnético.

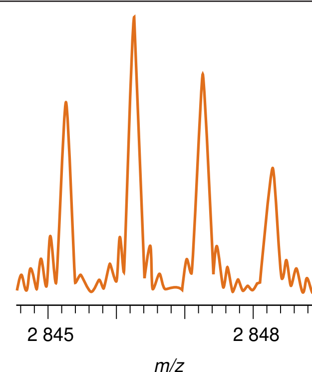
22.2. ¿Cómo se forman los iones de cada uno de los espectros de masas de la figura 22.4? ¿Por qué son tan diferentes los dos espectros?

22.3. El níquel tiene 2 isótopos mayores y 3 menores. Para la finalidad de este problema, suponer que *sólo* existen los isótopos ^{58}Ni y ^{60}Ni. La masa atómica del ^{58}Ni es 57,935 3 Da, y la del ^{60}Ni es 59,933 2 Da. A partir de la amplitud de los picos del espectro que sigue, calcular la masa atómica del Ni, y comparar la respuesta con el valor de la tabla periódica.



Espectro de masas. Tomado de Y. Su, Y. Duan y Z. Jin, «Helium Plasma Source Time-of-Flight Mass Spectrometry: Off-Cone Sampling for Elemental Analysis», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 2455.

22.4. Medir la anchura a la mitad de altura del pico más intenso del espectro siguiente, y calcular el poder de resolución del espectrómetro a partir de la expresión $m/m_{1/2}$. ¿Se podría esperar que fuese capaz de distinguir dos picos de 10 000 y 10 001 Da?



Espectro de masas MALDI del péptido melitina. Tomado de P. B. O'Connor y C. E. Costello, «Application of Multishot Acquisition in Fourier Transform Mass Spectrometry», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 5125.

22.5. Los dos picos que aparecen próximos a m/z 84 en la figura 22.9 difieren en 0,035 Da de masa. *Estimar* el poder de resolución del espectrómetro a partir de la expresión $m/\Delta m$ sin hacer medidas en la figura.

22.6. Los espectros de masas de mayor resolución se obtienen por transformada de Fourier en espectrometría de masas de resonancia iónica en un ciclotrón.[23] Los iones moleculares de dos péptidos (cadenas de siete aminoácidos) que difieren en 0,000 45 Da de masa se separaron a un 10% de valle. Los iones tienen una masa de 906,49 Da y una altura a mitad de pico de 0,000 27 Da. Calcular el poder de resolución por la fórmula del 10% de valle y por la fórmula de la anchura media. Comparar la diferencia de masas de estos dos compuestos con la masa del electrón.

El espectro de masas

22.7. La masa de un fragmento iónico en un espectro de gran resolución es 83,086 5 Da. ¿Qué composición $C_5H_7O^+$ o $C_6H_{11}^+$ se ajusta más a la masa observada?

22.8. *Perfiles isotópicos*. Teniendo presente el ejercicio 22.C predecir las cantidades relativas de $C_2H_2{}^{79}Br_2$, $C_2H_2{}^{79}Br^{81}Br$ y $C_2H_2{}^{81}Br_2$ en 1,2-dibromoetileno. Comparar la respuesta con la figura 22.7.

22.9. *Perfiles isotópicos*. Teniendo presente el ejercicio 22.C, predecir la abundancia relativa de $^{10}B_2H_6^{+\bullet}$, $^{10}B^{11}BH_6^{+\bullet}$ y $^{11}B_2H_6^{+\bullet}$ en el diborano (B_2H_6).

22.10. Hallar el número de anillos y de doble enlaces que hay en las moléculas que tienen las siguientes fórmulas, y dibujar una estructura posible de cada una de ellas: ***a)*** $C_{11}H_{18}N_2O_3$; ***b)*** $C_{12}H_{15}$BrNPOS; ***c)*** un fragmento en el espectro de masas de fórmula $C_3H_5^+$.

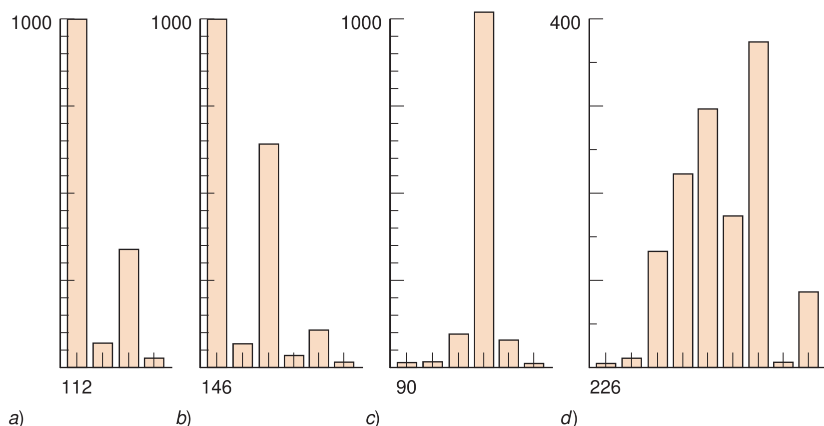
22.11. (Todas las partes de este problema son bastante largas y se trabajan mejor en grupos de estudiantes.) Las intensidades de pico de la región próxima a un ion molecular son las dadas más abajo, y que se representan en la figura. Identificar qué pico representa al ion molecular, sugerir la composición de éste, y calcular las intensidades esperables de los picos isotópicos. Fijarse únicamente en los elementos de la tabla 22.1.

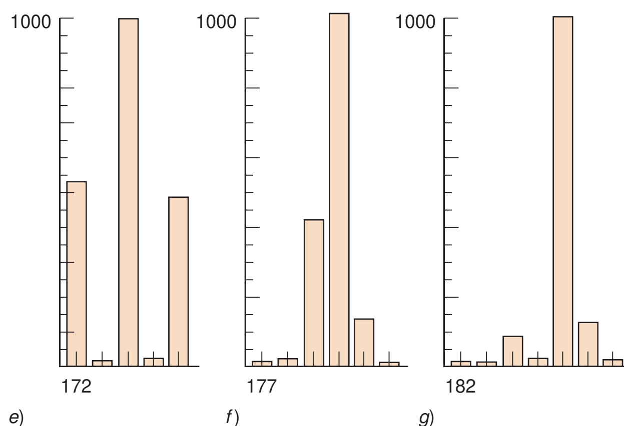
a) *m*/*z* (intensidad): 112 (999), 113 (69), 114 (329), 115 (21).
b) *m*/*z* (intensidad): 146 (999), 147 (56), 148 (624), 149 (33), 150 (99), 151 (5).
c) *m*/*z* (intensidad): 90 (2); 91 (13), 92 (96), 93 (999), 94 (71), 95 (2).
d) *m*/*z* (intensidad): 226 (4), 227 (6), 228 (130), 229 (215), 230 (291), 231 (168), 232 (366), 233 (2), 234 (83). (Calcular las intensidades esperadas de los isótopos del elemento presente mayoritario.)
e) *m*/*z* (intensidad): 172 (531), 173 (12), 174 (999), 175 (10), 176 (497).
f) *m*/*z* (intensidad): 177 (3) 178 (9), 179 (422), 180 (999), 181 (138), 182 (9).
g) *m*/*z* (intensidad): 182 (4), 183 (1), 184 (83), 185 (16), 186 (999), 187 (132), 188 (10).

22.12. Sugerir la fórmula de un compuesto halogenado cuyo espectro de masas se muestra en la página 545. Asignar cada uno de los picos más intensos.

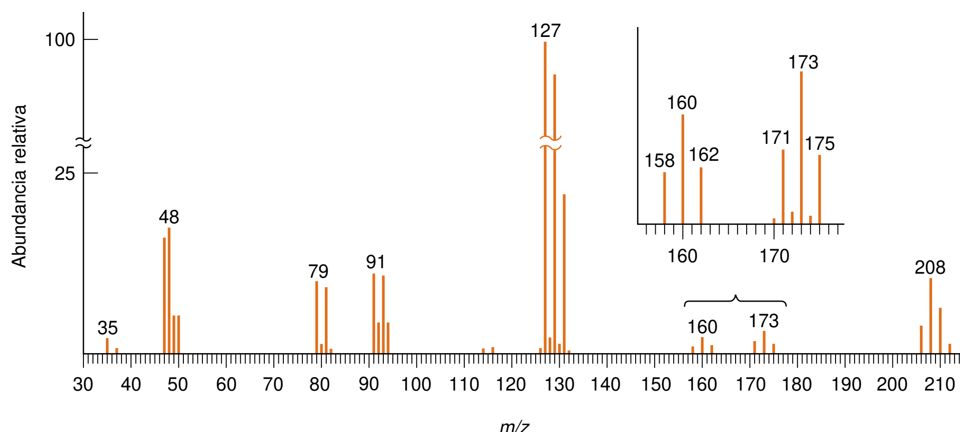
22.13. El gráfico del recuadro 22.3 muestra que el CO_2 (dióxido de carbono) en la respiración humana en los Estados Unidos tiene un valor δ^{13}C diferente del de la respiración humana en el continente europeo. Sugerir una explicación.

22.14. ***a)*** La masa de ^{1}H de la tabla 22.1 es 1,007 825 Da. Comparar este valor con la suma de las masas de un protón y un electrón dadas en la tabla.
b) El deuterio ^{2}H contiene un protón, un neutrón y un electrón. Comparar la suma de las masas de estas tres partículas con la masa del ^{2}H.
c) La discrepancia hallada en ***b*** proviene de la conversión de masas en energía de enlace que mantiene unido al núcleo. La relación de masa (m) a energía (E) es $E = mc^2$ donde c es la velocidad de la luz. A partir de la discrepancia hallada en ***b*** calcular la energía de enlace del ^{2}H en J y kJ/mol. (1 Da = 1,660 538 73 × 10^{-27} kg).





Datos espectrales del problema 22.11 según la base de datos de espectros de masas NIST/EPA/NIH.[3]



Espectro de masas del problema 22.12 según la base de datos de espectros de masas de la NIST/EPA/NIH.[3]

d) La energía de enlace del electrón (energía de ionización) en un átomo de hidrógeno o deuterio es 13,6 eV. Usar la tabla 1,4 para convertir ese número en kJ/mol y compararlo con la energía de enlace del núcleo de ^{2}H.
e) Una energía típica de disociación de enlace en una molécula vale 400 kJ/mol. ¿Cuántas veces es mayor la energía nuclear de enlace del ^{2}H que una energía de enlace?

22.15. *Perfiles isotópicos*. A partir de la abundancia natural de ^{79}Br y ^{81}Br, predecir las cantidades relativas de $CH^{79}Br_3$, $CH^{79}Br_2{}^{81}Br$, $CH^{79}Br^{81}Br_2$ y $CH^{81}Br_3$. Como se explica en el ejercicio 22.C, la fracción de cada molécula isotópica se deduce del desarrollo de $(a + b)^3$ donde a es la abundancia de ^{79}Br y b la abundancia de ^{81}Br. Tener en cuenta que $(a + b)^n = a^n + na^{n-1}b + \frac{n(n-1)}{2!}a^{n-2}b^2 + \frac{n(n-1)(n-2)}{3!}a^{n-3}b^3 + \ldots$ Comparar la respuesta con la figura 22.7.

22.16. *Perfiles isotópicos.* (*Precaución*: Este problema es muy laborioso.) Dado un elemento con tres isótopos con abundancias relativas a, b y c, la distribución de isótopos en una molécula con n átomos está basada en el desarrollo de $(a + b + c)^n$. Predecir cómo sería el espectro de masas de Si_2.

Espectrómetros de masas

22.17. Explicar cómo consigue una resolución tan grande un espectrómetro de masas de doble enfoque.

22.18. Una limitación de cómo se pueden registrar tantos espectros por segundo en un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo es el tiempo que tardan los iones más lentos en ir desde la fuente al detector. Suponer que se desea barrer hasta m/z 500. Calcular la velocidad del ion más pesado si se acelera a través de 5,00 kV en la fuente. ¿Cuánto tiempo necesitaría para recorrer 2,00 metros a través del espectrómetro? ¿A qué frecuencia se podría registrar el espectro, si empezara un nuevo ciclo de extracción cada vez que éste ion más pesado alcanzase el detector? ¿Cuál sería la frecuencia si se desease barrer hasta un m/z de 1000?

22.19. ¿Cuál es la finalidad de un reflectrón en un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo?

22.20. El *recorrido medio libre* de una molécula es la distancia media que recorre dicha molécula antes de chocar con otra. El camino medio libre (λ) viene dado por $\lambda = kT/(\sqrt{2}\sigma P)$, donde k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura (K), P es la presión (Pa), y σ es la sección transversal de colisión. Para una molécula de diámetro d, la sección transversal de colisión vale πd^2. La sección transversal de colisión es el área de una molécula que interviene en el choque con otra molécula. El espectrómetro de masas de sector magnético se mantiene a una presión de $\sim 10^{-5}$ Pa, de modo que los iones no chocan entre sí (y por tanto no se desvían) cuando atraviesan el analizador de masas. ¿Cuál es recorrido libre medio de una molécula de diámetro 1 nm a 300 K en el analizador de masas?

Cromatografía/espectrometría de masas

22.21. ¿Qué interfaz en cromatografía de líquidos/espectrometría de masas exige que los iones del analito preexistan en la disolución antes de la interfaz, la ionización química de presión atmosférica o la electronebulización? ¿Cómo crea iones gaseosos la otra interfaz a partir de especies neutras en la disolución?

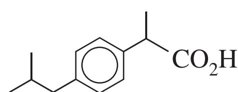
22.22. ¿Qué es disociación activada por colisión? ¿Dónde tiene lugar en un espectrómetro de masas?

22.23. ¿Cuál es la diferencia entre un cromatograma de iones totales y uno de ion seleccionado?

22.24. ¿Qué es detección de una reacción seleccionada? ¿Por qué se le llama también MS/MS? ¿Por qué mejora la relación señal/ruido de un analito particular?

22.25. ***a)*** Para detectar el fármaco ibuprofeno por cromatografía de líquidos/espectrometría de masas, ¿se escogería el modo de iones

positivos o negativos en el espectrómetro? ¿Se debe escoger un disolvente ácido o neutro para la cromatografía? Justificar la respuesta



Ibuprofeno (MF 206)

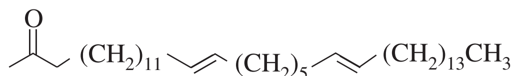
b) Si un ion no fragmentado tiene una intensidad de 100, ¿cuál sería la intensidad de M+1?

22.26. Un experimento por espectrometría de masas, mediante electronebulización y cuadrupolo de transmisión, de la cadena α de la hemoglobina de una disolución ácida presenta nueve picos correspondientes a MH_n^{n+}. Hallar la carga, *n*, para los picos de A a I. Calcular la masa molecular de la proteína neutra, M, a partir de los picos A, B, G, H e I y hallar el valor medio.

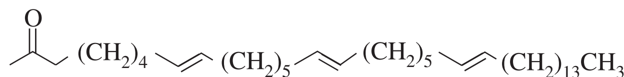
Pico	*m*/*z*	Amplitud	Pico	*m*/*z*	Amplitud
A	1 261,5	0,024	F	no dado	1,000
B	1 164,6	0,209	G	834,3	0,959
C	no dado	0,528	H	797,1	0,546
D	no dado	0,922	I	757,2	0,189
E	no dado	0,959			

22.27. La región del ion molecular en el espectro de masas de una molécula grande, como por ejemplo una proteína, consiste en un agregado de picos que difieren en 1 Da. La razón es que una molécula con muchos átomos tiene una alta probabilidad de contener uno o varios átomos de ^{13}C, ^{15}N, ^{18}O, ^{2}H y ^{34}S. De hecho, la probabilidad de encontrar una molécula sólo con ^{12}C, ^{14}N, ^{16}O, ^{1}H y ^{32}S es tan baja que el ion molecular «teórico» no llega a observarse. El espectro de masas por electronebulización de la proteína interleucina-8 de la rata consiste en una serie de agregados de picos, que surgen de iones moleculares intactos con distinta carga. Un agregado tiene picos a una *m*/*z* 1 961,12, 1 961,35, 1 961,63, 1 961,88, 1 962,12 (el pico más intenso), 1 962,36, 1 962,60, 1 962,87, 1 963,10, 1 963,34, 1 963,59, 1 963,85 y 1 964,09. Estos picos corresponden a iones isotópicos que difieren en 1 Da. A partir de la separación observada de picos, hallar la carga de los iones en este agregado. A partir del *m*/*z* del pico más intenso, estimar la masa molecular de la proteína.

22.28. El fitoplancton de la superficie del océano mantiene la fluidez de sus membranas celulares alterando la composición de sus lípidos (grasas) cuando cambia la temperatura. Cuando la temperatura del océano es alta, el plancton sintetiza relativamente más del compuesto 37:2 que del 37:3.[24]



37:2 = $C_{37}H_{70}O$



37:3 = $C_{37}H_{68}O$

Después de morir, el plancton se hunde hasta el suelo oceánico, y acaba enterrado en los sedimentos. Cuánto más profundo recogemos una muestra de sedimento, más atrás retrocedemos en el tiempo. Midiendo las cantidades relativas de componentes de la membrana celular a diferentes profundidades en el sedimento, podemos deducir la temperatura del océano de mucho tiempo atrás.

Las regiones del ion molecular de los espectros de masas de ionización química de los compuestos 37:2 y 37:3 son las que se indican abajo. Predecir las intensidades esperadas de M, M+1 y M+2 para cada una de las cuatro especies en la tabla de abajo. Incluir las contribuciones de C, H, O y N según convenga. Comparar las predicciones con los valores observados. Las intensidades discrepantes en estos datos son normales, a menos que se tenga un especial cuidado para obtener datos muy fiables.

Compuesto	Especie en el especto de masas	Intensidades relativas		
		M	M+1	M+2
37:3	$[MNH_4]^+$(*m*/*z* 546)[a]	100	35,8	7,0
37:3	$[MH]^+$(*m*/*z* 529)[b]	100	23,0	8,0
37:2	$[MNH_4]^+$(*m*/*z* 548)[a]	100	40,8	3,7
37:2	$[MH]^+$(*m*/*z* 531)[b]	100	33,4	8,4

a. Ionización química con amoniaco.
b. Ionización química con isobutano.

22.29. El clorato (ClO_3^-), el clorito (ClO_2^-), el bromato (BrO_3^-) y el yodato (IO_3^-) pueden medirse en agua potable a concentraciones de 1 ppb con una precisión del 1%, mediante detección de reacción seleccionada.[25] El clorato y el clorito se generan a partir del ClO_2, que se usa como desinfectante. El bromato y el yodato pueden formarse a partir del Br^- y el I^- cuando el agua se desinfecta con ozono (O_3). En una medida muy selectiva de clorato, el ion negativo seleccionado por Q1 en la figura 22.10 es *m*/*z* 83, y el ion negativo seleccionado por Q3 es *m*/*z* 67. Explicar el fundamento de esta determinación, y cómo distingue ClO_3^- de ClO_2^-, BrO_3^- y IO_3^-.

22.30. *Análisis cuantitativo por dilución isotópica.* La dilución isotópica es una técnica de espectrometría de masas consistente en añadir a la muestra problema una cantidad conocida de un patrón enriquecido en isótopo no frecuente (en inglés, *spike*), de forma semejante al patrón interno en análisis cuantitativo. Después de homogeneizar la muestra y la cantidad añadida, se aísla parte del elemento que interesa. A continuación se mide la relación de isótopos. De esta relación se puede calcular la cantidad de elemento que había inicialmente en el problema.

El vanadio natural tiene las siguientes fracciones atómicas, $^{51}V = 0{,}997\,5$ y $^{50}V = 0{,}002\,5$. La fracción atómica se define como

$$\text{Fracción atómica del } ^{51}V = \frac{\text{átomos de } ^{51}V}{\text{átomos de } ^{50}V + \text{átomos de } ^{51}V}$$

Un patrón enriquecido en ^{50}V tiene las siguientes fracciones atómicas: $^{51}V = 0{,}639\,1$ y $^{50}V = 0{,}360\,9$.

a) Llamemos isótopo A al ^{51}V, e isótopo B al ^{50}V. Sea A_x la fracción de átomos del isótopo A (= átomos de A /[átomos de A + átomos de B]) en la muestra problema. Sea B_x la fracción de átomos del isótopo B en la muestra problema. Sean A_s y B_s la fracción de átomos correspondientes en el patrón enriquecido. Sea C_x la concentración total de

todos los isótopos del vanadio (μmoles/g) en el problema, y C_s la concentración total en el patrón enriquecido. Sea m_x la masa de la muestra problema y m_s la del patrón enriquecido. Después de mezclar m_x gramos de problema y m_s de patrón enriquecido, la relación de isótopos hallada en la mezcla es R. Demostrar que

$$R = \frac{\text{mol A}}{\text{mol B}} = \frac{A_x C_x m_x + A_s C_s m_s}{B_x C_x m_x + B_s C_s m_s} \qquad \textbf{(A)}$$

b) Despejar C_x en la ecuación (A) y hacer ver que

$$C_x = \left(\frac{C_s m_s}{m_x}\right)\left(\frac{A_s - RB_s}{RB_x - A_x}\right) \qquad \textbf{(B)}$$

c) Se mezcla una muestra de 0,401 67 g de petróleo crudo, que contiene una concentración desconocida de vanadio natural, con 0,419 46 g de un patrón enriquecido en ^{50}V, que contiene 2,243 5 μmoles de V por gramo (fracciones atómicas: ^{51}V 0,639 1, ^{50}V = 0,360 9).[26] Después de disolver y homogeneizar el patrón con el petróleo, se aísla parte del vanadio por cromatografía de intercambio iónico. La relación isotópica medida en el vanadio aislado fue R = ^{51}V/^{50}V = 10,545. Hallar la concentración del vanadio (μmoles/g) en el crudo.

d) Examinar los cálculos en ***c*** y expresar la respuesta con el número correcto de cifras significativas.

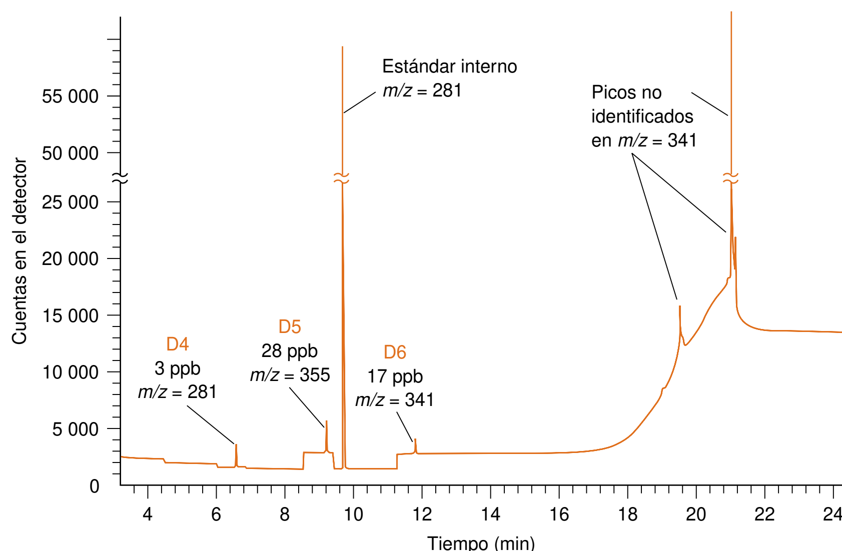
Prácticas de laboratorio

H. R. Bergen III, L. M. Benson y S. Naylor, «Determination of Aspartame and Caffeine in Carbonated Beverages Utilizing Electrospray Ionization–Mass Spectrometry», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 1325.

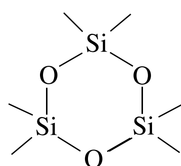
Introducción a las separaciones analíticas

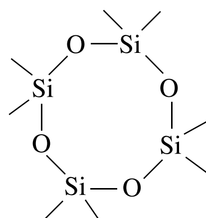
23

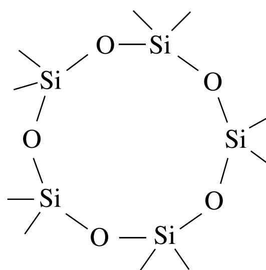
Medida de las siliconas procedentes de implantes mamarios

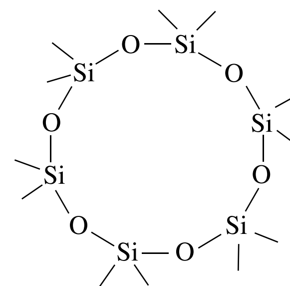


Cromatograma de gases con detección de un ion seleccionado de un extracto de plasma, donde se aprecian trazas de siloxanos 5 años después de haber extraído un implante mamario que había estado en el cuerpo durante 5 años. [De D. FLASSBECK, B. PFLEIDERER, R. GRUMPING y A. V. Hirner, «Determination of Low Molecular Weight Silicones in Women after Exposure to Breast Implants by GC/MS», *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 606.]









Nombre:	D3	D4	D5	D6
Masa molecular:	222	296	370	444
Fragmentos importantes:	**207**	**281**	73, 267, **355**	73, **341**, 429

El polímero poli(dimetilsiloxano) de elevada masa molecular, $[(CH_3)_2SiO]_n$, se usa como fase estacionaria en cromatografía de gases (tabla 24.1), y como gel en implantes mamarios. Aproximadamente un 1-2% de las siliconas de los implantes mamarios son materiales de baja masa molecular, como los compuestos cíclicos que se representan aquí. Los implantes de silicona aparentemente intactos pueden ir liberando siliconas de baja masa molecular, que, a través del sistema circulatorio y linfático, se alojan finalmente en tejidos grasos.

La cromatografía de gases con detección de espectrometría de masas de un ion seleccionado (apartado 22.4) constituye un medio sensible y específico para medir siliconas. Se extrajeron analitos con hexano de 1 mL de plasma sanguíneo, al que se añadió el estándar

interno $[(CH_3)_2SiO]_4Si$. Cada analito se detectó por la masa de su fragmento más abundante. El cromatograma de la página anterior sería enormemente más complejo si no se hubiese detectado un ion seleccionado. Ajustando el espectrómetro de masas para que observe sólo cada analito buscado en las proximidades de su tiempo de retención conocido, cualquier otro analito eluido de la columna se hace invisible.

La observación de silicona a niveles de ppb en tejidos humanos no implica necesariamente un riesgo para la salud. Los riesgos deben ser siempre diagnosticados por estudios médicos usando datos analíticos.

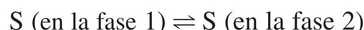
En la inmensa mayoría de los problemas analíticos reales tenemos que separar, identificar y medir cuantitativamente uno o más componentes de una mezcla compleja. Este capítulo trata de los fundamentos de las separaciones analíticas, y los tres siguientes explican métodos específicos.

23.1 Extracción con disolventes

La **extracción** es el proceso de pasar un soluto de una fase a otra. Las razones más frecuentes por las que se usa una extracción en Química analítica son aislar, concentrar o separar un analito de una especie que interferiría en su análisis. El caso más frecuente es la extracción de una disolución acuosa con un disolvente orgánico. Se utilizan frecuentemente disolventes como el éter dietílico, tolueno y hexano, que son *inmiscibles* con agua y menos densos que ésta. Todos ellos forman una fase separada por encima de la fase acuosa, como se muestra en la lámina en color 24. Entre los disolventes más densos que el agua se suelen utilizar el cloroformo, diclorometano y el tetracloruro de carbono.† En una mezcla de dos fases, una es predominantemente acuosa y la otra predominantemente orgánica.

Se dice que dos líquidos son **miscibles** si se pueden mezclar en cualquier proporción. Los líquidos inmiscibles forman dos fases separadas. Los disolventes orgánicos poco polares de ordinario son inmiscibles con agua, que es muy polar.

Supongamos que el soluto S se distribuye entre las fases 1 y 2, como se ilustra en la figura 23.1. El **coeficiente de reparto**, K, es la constante de equilibrio de la reacción



$$\text{S (en la fase 1)} \rightleftharpoons \text{S (en la fase 2)}$$

Coeficiente de reparto:
$$K = \frac{\mathcal{A}_{S_2}}{\mathcal{A}_{S_1}} \approx \frac{[S]_2}{[S]_1} \qquad \textbf{(23.1)}$$

donde $\mathcal{A}_{S_1}$ es la actividad del soluto en la fase 1. Puesto que desconocemos los coeficientes de actividad, expresaremos el coeficiente de reparto en términos de concentración.

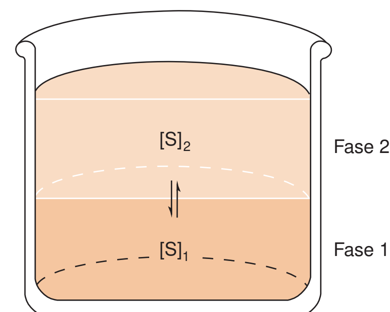


Figura 23.1 Reparto de un soluto entre dos fases líquidas.

Supongamos que se extrae el soluto S, que se encuentra en V_1 mL del disolvente 1 (agua) con V_2 mL del disolvente 2 (tolueno). Sean m los moles de S que hay en el sistema, y q la fracción de S que queda en la fase 1 en el equilibrio. La molaridad en la fase 1 es, por consiguiente, qm/V_1. La fracción del soluto que ha pasado a la fase 2 es $(1 - q)$, y la molaridad en la fase 2 es $(1 - q)m/V_2$. Por consiguiente,

$$K = \frac{[S]_2}{[S]_1} = \frac{(1 - q)m/V_2}{qm/V_1}$$

de cuya expresión podemos despejar q:

$$\begin{array}{c}\text{Fracción que queda en la fase 1} \\ \text{después de una extracción}\end{array} = q = \frac{V_1}{V_1 + KV_2} \qquad \textbf{(23.2)}$$

Cuanto mayor es el coeficiente de reparto, menor cantidad de soluto permanece en la fase 1.

La ecuación 23.2 afirma que la fracción de soluto que queda en el agua (fase 1) depende del coeficiente de reparto y de los volúmenes. Si se separan las fases y se añade nuevo tolueno (disolvente 2), la fracción de soluto que queda en el agua en el equilibrio será

$$\begin{array}{c}\text{Fracción que queda en la fase 1} \\ \text{después de dos extracciones}\end{array} = q \cdot q = \left(\frac{V_1}{V_1 + KV_2}\right)^2$$

†Si se tiene la posibilidad de elegir entre $CHCl_3$ y CCl_4, es mejor elegir el primero, que es menos tóxico. El hexano y el tolueno son mucho más recomendables que el benceno, que es carcinógeno.

Ejemplo de extracción: Si $q = \frac{1}{4}$, entonces un cuarto del soluto permanece en la fase 1 tras la extracción. Mediante una segunda extracción se reduce la concentración a $\frac{1}{4}$ del valor después de la primera extracción $= (\frac{1}{4})(\frac{1}{4}) = \frac{1}{16}$ de la concentración inicial.

Después de n extracciones con un volumen V_2, la fracción que queda en el agua es

$$\text{Fracción que queda en la fase 1 después de } n \text{ extracciones} = q^n = \left(\frac{V_1}{V_1 + KV_2}\right)^n \qquad \textbf{(23.3)}$$

Ejemplo Eficacia de extracción

El soluto A tiene un coeficiente de reparto de 3 entre el tolueno y agua (en la fase de tolueno hay tres veces más que en la fase acuosa). Supongamos que se extraen 100 mL de una disolución acuosa de A 0,010 M con tolueno. ¿Qué fracción de A queda en la fase acuosa ***a*)** si se hace una extracción con 500 mL ***b*)** si se hacen 5 extracciones con 100 mL cada una?

SOLUCIÓN ***a*)** Llamando fase 1 al agua y fase 2 al tolueno, la ecuación 23.2 dice que después de una extracción con 500 mL, la fracción que queda en la fase acuosa es

$$q = \frac{100}{100 + (3)(500)} = 0{,}062 \approx 6\%$$

***b*)** Con 5 extracciones de 100 mL, la fracción que queda viene dada por la ecuación 23.3:

$$\text{Fracción que queda} = \left(\frac{100}{100 + (3)(100)}\right)^5 = 0{,}000\,98 \approx 0{,}1\%$$

Es más eficaz hacer varias extracciones con un pequeño volumen de disolvente que una sola con gran cantidad de disolvente.

Muchas extracciones con volúmenes pequeños son mucho más eficaces que pocas extracciones con volúmenes grandes.

Influencia del pH

Si un soluto es ácido o básico, su carga cambia cuando cambia el pH. De ordinario, una especie neutra es más soluble en un disolvente orgánico, y una especie cargada es más soluble en disolución acuosa. Consideremos una amina básica, cuya forma neutra, B, tiene un coeficiente de reparto K entre la fase acuosa 1 y la fase orgánica 2. Supongamos que el ácido conjugado, BH^+, *sólo* es soluble en la fase acuosa. Designemos su constante de disociación ácida como K_a. El **coeficiente de distribución**, D, se define como

$$\textit{Coeficiente de distribución:} \quad D = \frac{\text{concentración total en fase 2}}{\text{concentración total en fase 1}} \qquad \textbf{(23.4)}$$

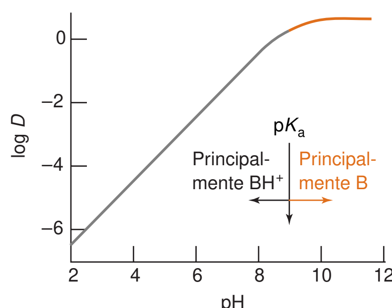


Figura 23.2 Influencia del pH en el coeficiente de distribución de la extracción de una base en un disolvente orgánico. En este ejemplo, K = 3,0 y pK_a de BH^+ es 9,00.

que vale

$$D = \frac{[B]_2}{[B]_1 + [BH^+]_1} \qquad \textbf{(23.5)}$$

Introduciendo $K = [B]_2/[B]_1$ y $K_a = [H^+][B]_1/[BH^+]_1$ en la ecuación 23.5, se llega a

$$\textit{Distribución de la base entre dos fases:} \quad D = \frac{K \cdot K_a}{K_a + [H^+]} = K \cdot \alpha_B \qquad \textbf{(23.6)}$$

$$\alpha_B = \frac{[B]_{aq}}{[B]_{aq} + [BH^+]_{aq}}$$

α_B es igual a α_{A^-} de la ecuación 11.18.

donde α_B es la fracción de base débil en forma neutra, B, en la fase acuosa. *El coeficiente de distribución D se usa en lugar del coeficiente de reparto K en la ecuación 23.2 cuando se trata de una especie que tiene más de una forma química, como B y* BH^+.

Tener presente que una especie cargada tiende a ser más soluble en agua que en un disolvente orgánico. Para extraer una base con agua, se debe usar un pH suficientemente bajo para convertirla en BH^+ (figura 23.2). Para extraer el ácido HA con agua, se debe usar un pH suficientemente básico para convertir el ácido en A^-.

Cuestión Supongamos que se reparte el ácido HA (de constante de disociación K_a) entre la fase acuosa 1 y la fase orgánica 2. Llamando K al coeficiente de reparto de HA y supo-

niendo que A^- no es soluble en la fase orgánica, demostrar que el coeficiente de distribución viene dado por

Distribución de un ácido entre dos fases:

$$D = \frac{K \cdot [H^+]}{[H^+] + K_a} = K \cdot \alpha_{HA} \qquad (23.7)$$

donde α_{HA} es la fracción de ácido débil en la forma HA en la fase acuosa.

Ejemplo Influencia del pH en la extracción

Supongamos que el coeficiente de reparto de un amina, B, es $K = 3{,}0$, y que la constante de disociación ácida de BH^+ es $K_a = 1{,}0 \times 10^{-9}$. Si se extraen 50 mL de disolución acuosa de la amina 0,010 M con 100 mL de disolvente, ¿cuál será la concentración formal que queda en la fase acuosa ***a)*** a pH 10,00 ***b)*** a pH 8,00?

SOLUCIÓN ***a)*** A pH 10,00, $D = KK_a/(K_a + [H^+]) = (3{,}0)(1{,}0 \times 10^{-9})/(1{,}0 \times 10^{-9} + 1{,}0 \times 10^{-10}) = 2{,}73$. *Usando D en lugar de K, la ecuación 23.2 dice que la fracción que queda en fase acuosa es*

$$q = \frac{50}{50 + (2{,}73)(100)} = 0{,}15 \quad \Rightarrow \quad 15\% \text{ queda en agua}$$

La concentración de la amina en fase acuosa es 15% de 0,010 M = 0,001 5 M

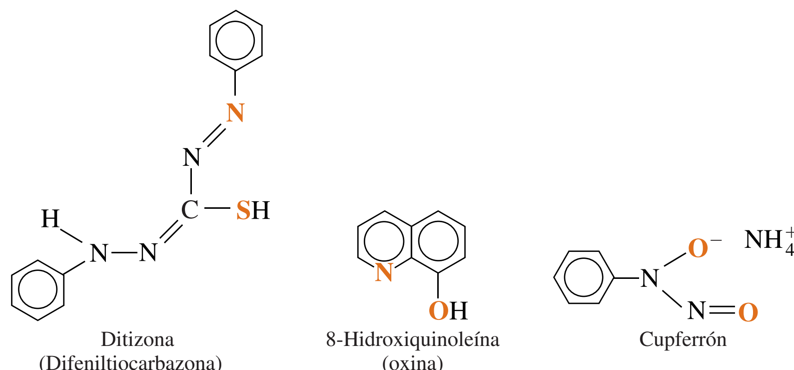
b) A pH 8,00, $D = (3{,}0)(1{,}0 \times 10^{-9})/(1{,}0 \times 10^{-9} + 1{,}0 \times 10^{-8}) = 0{,}273$. Por consiguiente,

$$q = \frac{50}{50 + (0{,}273)(100)} = 0{,}65 \quad \Rightarrow \quad 65\% \text{ queda en agua}$$

La concentración en la fase acuosa es 0,006 5 M. A pH 10, la base se encuentra predominantemente en forma B, y se extrae con un disolvente orgánico. A pH 8 se encuentra en la forma BH^+, y permanece en el agua.

Extracción con un agente quelante de un metal

La mayoría de los complejos que pueden ser extraídos en disolventes orgánicos son neutros. Los complejos con carga, como $Fe(EDTA)^-$ o $Fe(1{,}10\text{-fenantrolina})_3^{2+}$, no son muy solubles en disolventes orgánicos. Una forma de separar iones metálicos entre sí es formar selectivamente el complejo de un ion con un ligando orgánico, y extraerlo con un disolvente orgánico. Los tres ligandos más utilizados con este fin son los siguientes:



Cada ligando se puede representar como un ácido débil, HL, que pierde un protón cuando se une a un ion metálico a través de los átomos en **negrita**.

$$HL(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + L^-(aq) \qquad K_a = \frac{[H^+][L^-]}{[HL]} \qquad (23.8)$$

$$nL^-(aq) + M^{n+}(aq) \rightleftharpoons ML_n(aq) \qquad \beta = \frac{[ML_n]_{aq}}{[M^{n+}]_{aq}[L^-]^n_{aq}} \qquad (23.9)$$

β es la constante global de formación definida en el recuadro 6.2.

Cada uno de estos ligandos puede reaccionar con muchos iones metálicos diversos, pero se consigue cierta selectividad controlando el pH.

M^{n+} se encuentra en la fase acuosa y ML_n en la fase orgánica.

Deduzcamos una ecuación del coeficiente de distribución de un metal entre dos fases, cuando prácticamente todo el metal en la fase acuosa(aq) se encuentra en la forma M^{n+} y todo el metal en la fase orgánica (org) se encuentra en la forma ML_n (figura 23.3). Se definen los coeficientes de reparto del ligando y del complejo como sigue:

$$\mathrm{HL(aq)} \rightleftharpoons \mathrm{HL(org)} \qquad K_L = \frac{[\mathrm{HL}]_{org}}{[\mathrm{HL}]_{aq}} \tag{23.10}$$

$$\mathrm{ML}_n\mathrm{(aq)} \rightleftharpoons \mathrm{ML}_n\mathrm{(org)} \qquad K_M = \frac{[\mathrm{ML}_n]_{org}}{[\mathrm{ML}_n]_{aq}} \tag{23.11}$$

El coeficiente de distribución que se busca es

$$D = \frac{[\text{total de metal}]_{org}}{[\text{total de metal}]_{aq}} \approx \frac{[\mathrm{ML}_n]_{org}}{[\mathrm{M}^{n+}]_{aq}} \tag{23.12}$$

De la ecuación 23.11 y 23.9, se puede escribir

$$[\mathrm{ML}_n]_{org} = K_M[\mathrm{ML}_n]_{aq} = K_M\beta[\mathrm{M}^{n+}]_{aq}[\mathrm{L}^-]^n_{aq}$$

Expresando $[\mathrm{L}^-]_{acuoso}$ de acuerdo con la ecuación 23.8, resulta

$$[\mathrm{ML}_n]_{org} = \frac{K_M\beta[\mathrm{M}^{n+}]_{aq}K_a^n[\mathrm{HL}]^n_{aq}}{[\mathrm{H}^+]^n_{aq}}$$

Poniendo este valor de $[\mathrm{ML}_n]_{orgánico}$ en la ecuación 23.12 resulta

$$D \approx \frac{K_M\beta K_a^n[\mathrm{HL}]^n_{aq}}{[\mathrm{H}^+]^n_{aq}}$$

Como la mayor parte de HL se encuentra en la fase orgánica sustituimos $[\mathrm{HL}]_{acuoso} = [\mathrm{HL}]_{orgánico}/K_L$ para obtener una expresión más útil del coeficiente de distribución:

Distribución del complejo quelato metálico entre dos fases:

$$D \approx \frac{K_M\beta K_a^n}{K_L^n}\frac{[\mathrm{HL}]^n_{org}}{[\mathrm{H}^+]^n_{aq}} \tag{23.13}$$

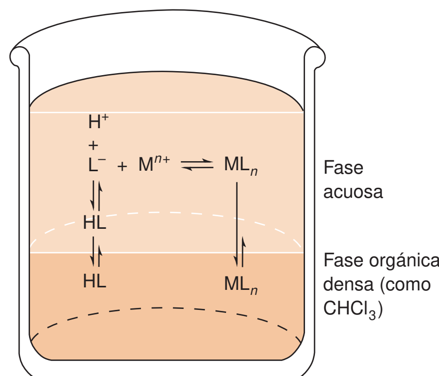


Figura 23.3 Extracción de un ion metálico con un agente quelante. La forma predominante del metal en la fase acuosa es M^{n+}, y la forma predominante en la fase orgánica es ML_n

Se puede seleccionar un pH adecuado para llevar el metal a una u otra fase.

Vemos que el coeficiente de distribución de la extracción de un ion metálico depende del pH y de la concentración de ligando. A menudo es posible seleccionar un pH en el que D es grande para un metal y pequeño para otro. Por ejemplo, la figura 23.4 muestra que Cu^{2+} podría separarse de Pb^{2+} y Zn^{2+} haciendo una extracción con ditizona a pH 5. La demostración 23.1 ilustra la influencia del pH en una extracción con ditizona. El recuadro 23.1 describe *éteres corona* que se usan para extraer reactivos polares en disolventes no polares para hacer reacciones químicas.

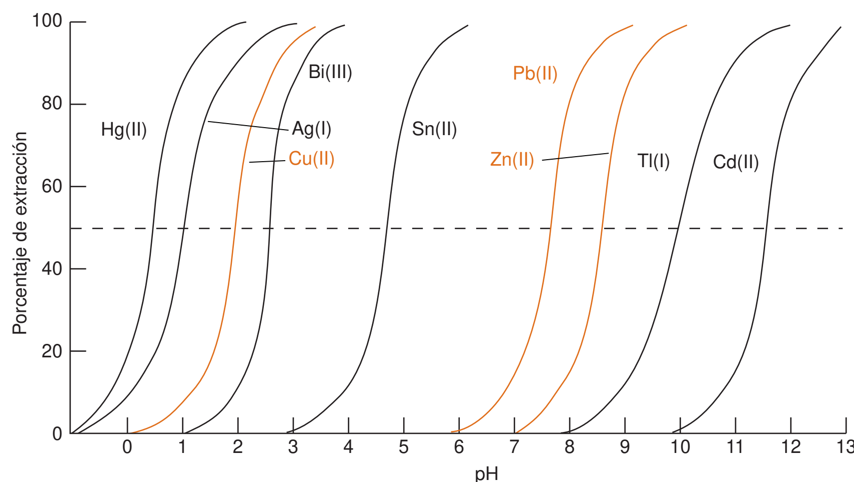
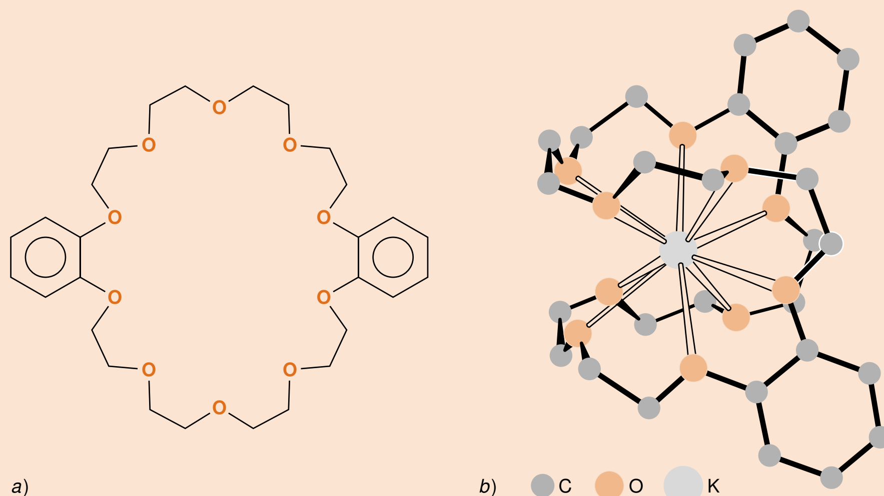


Figura 23.4 Extracción de iones metálicos con ditizona en CCl_4, A pH 5, el Cu^{2+} se extrae completamente en CCl_4, mientras que el Pb^{2+} y Zn^{2+} permanecen en fase acuosa [Adaptado de G. H. Morrison y H. Freiser a C. L. Wilson y D. Wilson, eds., *Comprehensive Analytical Chemistry*, vol. 1A (Nueva York: Elsevier, 1959).]

Recuadro 23.1 Éteres corona

Los *éteres corona* son una clase de compuestos sintéticos que rodean a iones metálicos (especialmente cationes de metales alcalinos) formando una envoltura con átomos de oxígeno, a través de los cuales se enlazan a ellos. Los éteres corona se usan como *catalizadores de transferencia de fase,* porque pueden extraer reactivos iónicos acuosolubles en disolventes no polares, donde puede tener lugar una reacción con compuestos hidrofóbicos. En el complejo de potasio y dibenzo-3-corona-10, el K^+ está rodeado de 10 átomos de oxígeno, siendo la distancia media K—O de 288 pm. Sólo la parte exterior del complejo se encuentra en contacto con el disolvente



a) Estructura molecular de dibenzo-30-corona-10. *b*) Estructura tridimensional de su complejo con K^+. [Adaptado de M. A. Bush y M. R. Truter, «Crystal Structures of Alkali-Metal Complexes with Cyclic Polyethers», *J. Chem. Soc. Chem. Commun.,* **1970**, 1439.]

23.2 ¿Qué es la cromatografía?

La cromatografía funciona con el mismo principio que el de la extracción, pero en este caso una fase se mantiene fija y la otra se mueve a través de ella. La figura 23.5 muestra una disolución que contiene los solutos A y B, que se depositan en la cabeza de una columna empaquetada con partículas sólidas y llena de disolvente. Cuando se abre la salida, los solutos A y B entran en la columna. A continuación se añade nuevo disolvente por la entrada de la columna y la mezcla se eluye de la columna mediante un flujo continuo de disolvente. Si el soluto A se adsorbe más fuertemente que el soluto B en las partículas sólidas, el soluto A se encuentra libre en disolución una fracción menor de tiempo. El

El 1903, M. Tswett empleó por primera vez la cromatografía de adsorción para separar pigmentos vegetales. Utilizó un hidrocarburo como disolvente y polvo de inulina (un hidrato de cabono) como fase estacionaria. La separación de bandas coloreadas condujo al nombre *cromatografía*, de la palabra griega *chromatos*, que significa color. Tswett halló más tarde que el $CaCO_3$ o la sacarosa también se podían utilizar como fases estacionarias.[2]

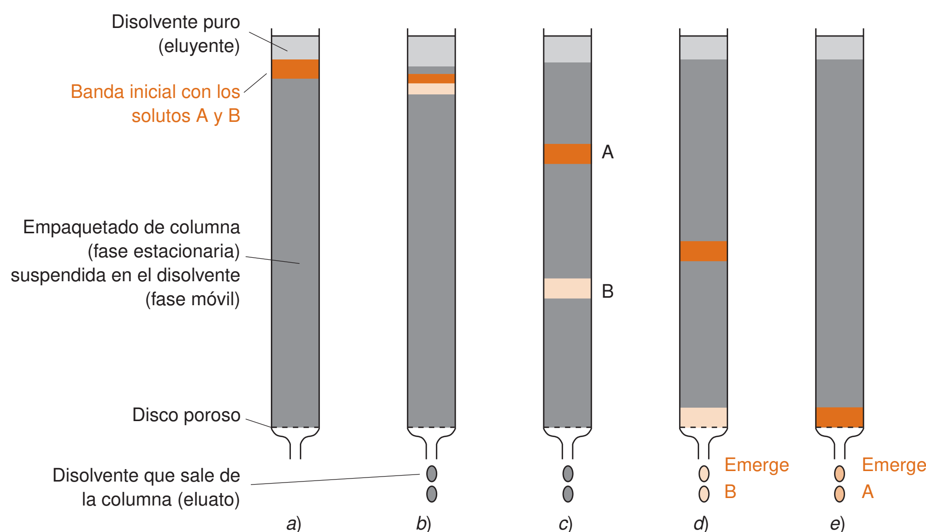
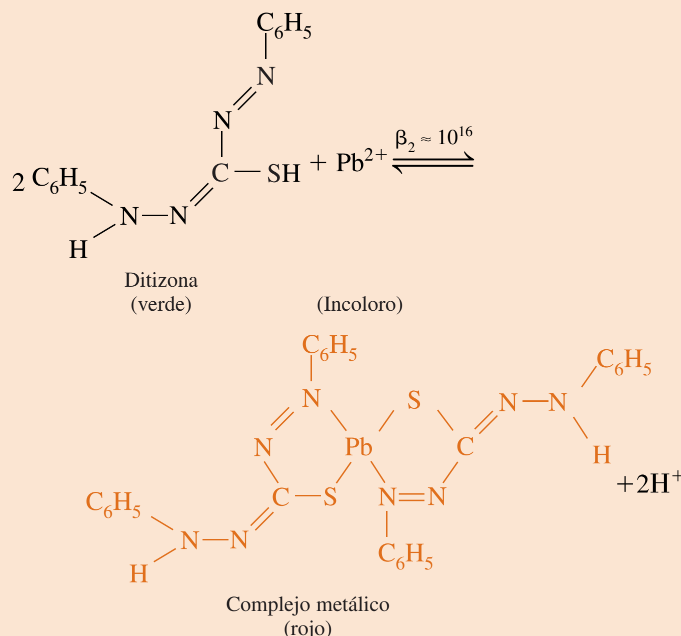


Figura 23.5 Representación esquemática de una separación cromatográfica. El soluto A, que tiene mayor afinidad que el soluto B por la fase estacionaria, permanece más tiempo en la columna.

Demostración 23.1 Extracción con ditizona

La ditizona (difeniltiocarbazona) es un compuesto verde, soluble en disolventes orgánicos no polares e insoluble en agua por debajo de pH 7. Forma complejos hidrófobos rojos con la mayoría de los iones metálicos di- y trivalentes.



La ditizona se usa mucho en extracciones analíticas, para determinaciones colorimétricas de iones metálicos y para eliminar trazas de metales de tampones acuosos.

Para esta última aplicación, un tampón acuoso se extrae repetidas veces con una disolución verde de ditizona en $CHCl_3$. Mientras siguen extrayéndose iones metálicos del tampón, la fase orgánica se tiñe de rojo. Cuando los extractos son verdes, ya se han eliminado las últimas trazas de iones metálicos. En la figura 23.4, vemos que a un pH dado sólo se pueden extraer ciertos iones metálicos.

El equilibrio entre el ligando verde y el complejo rojo se puede demostrar usando tres tubos de ensayo grandes, cerrados herméticamente con tapones. En cada tubo se coloca algo de hexano y unos pocos mililitros de disolución de ditizona (preparada disolviendo 1 mg de ditizona en 100 mL de $CHCl_3$). Al tubo A se le añade agua destilada; al tubo B, agua del grifo, y al tubo C, $Pb(NO_3)_2$ 2 mM. Después de agitar y dejar unos minutos en reposo, los tubos B y C presentan una fase superior roja, mientras que la de A permanece verde.

El equilibrio protónico en la reacción anterior se muestra añadiendo unas pocas gotas de HCl 1 M al tubo C. Después de agitar, la ditizona se vuelve de nuevo verde. La competencia con un ligando más fuerte se muestra añadiendo unas pocas gotas de disolución de EDTA 0,05 M al tubo B. De nuevo, agitando, se produce la inversión al color verde.

Práctica de química «verde»

Los procedimientos químicos que producen menos residuos o residuos menos peligrosos se llaman «verdes», porque reducen los efectos perjudiciales al medio ambiente. En los análisis químicos con ditizona se puede sustituir la fase orgánica (que ha sido tradicionalmente cloroformo, $CHCl_3$) por micelas acuosas (recuadro 26.1), con objeto de evitar un disolvente clorado y la extracción, que suele ser engorrosa.[1] Por ejemplo, una disolución que contenga un 5,0% p del tensioactivo Triton *X*-100 forma micelas, y es capaz de preparar una disolución de ditizona $8{,}3 \times 10^{-5}$ M a 25 °C y a pH < 7. La concentración de ditizona dentro de las micelas, que constituye una pequeña fracción del volumen de la disolución, es mucho mayor que $8{,}3 \times 10^{-5}$ M. Las disoluciones micelares acuosas de ditizona se pueden usar en análisis espectrofotómetrico de metales como Zn(II), Cd(II), Hg(II), Cu(II) y Pb(II), con resultados comparables a los que se obtienen con un disolvente orgánico.

soluto A desciende por la columna más lentamente que el soluto B, y emerge por la salida después del soluto B. De ese modo se separa una mezcla en sus componentes por *cromatografía*.

En cromatografía la **fase móvil** (el disolvente que desciende a través de la columna) es un líquido o un gas. La **fase estacionaria** (la que se encuentra fija en el interior) es normalmente un líquido viscoso enlazado químicamente a las paredes interiores de un tubo capilar o a la superficie de las partículas sólidas empaquetadas dentro de la columna. Alternativamente, como se muestra en la figura 23.5, las mismas partículas sólidas pueden ser la fase estacionaria. En cualquier caso, el reparto de solutos entre las fases móvil y estacionaria da lugar a la separación.

El fluido que entra por la columna se llama **eluyente**. El fluido que sale por el extremo de la columna se llama **eluato**:

Eluyente: Disolución que entra.
Eluato: Disolución que sale.

$$\underset{\text{entra}}{\text{eluyente}} \rightarrow \overline{\underline{\text{COLUMNA}}} \rightarrow \underset{\text{sale}}{\text{eluato}}$$

El proceso de paso de un líquido o un gas a través de una columna cromatográfica se llama **elución**.

Las columnas pueden ser **empaquetadas** o **tubulares abiertas**. Una columna empaquetada se llena con partículas que son la fase estacionaria, como se ve en la figura 23.5. La columna de tubo abierto es un capilar hueco estrecho cuyas paredes interiores están cubiertas con la fase estacionaria.

Tipos de cromatografía

La cromatografía se divide en varias categorías en función del mecanismo de interacción del soluto con la fase estacionaria, como se muestra en la figura 23.6.

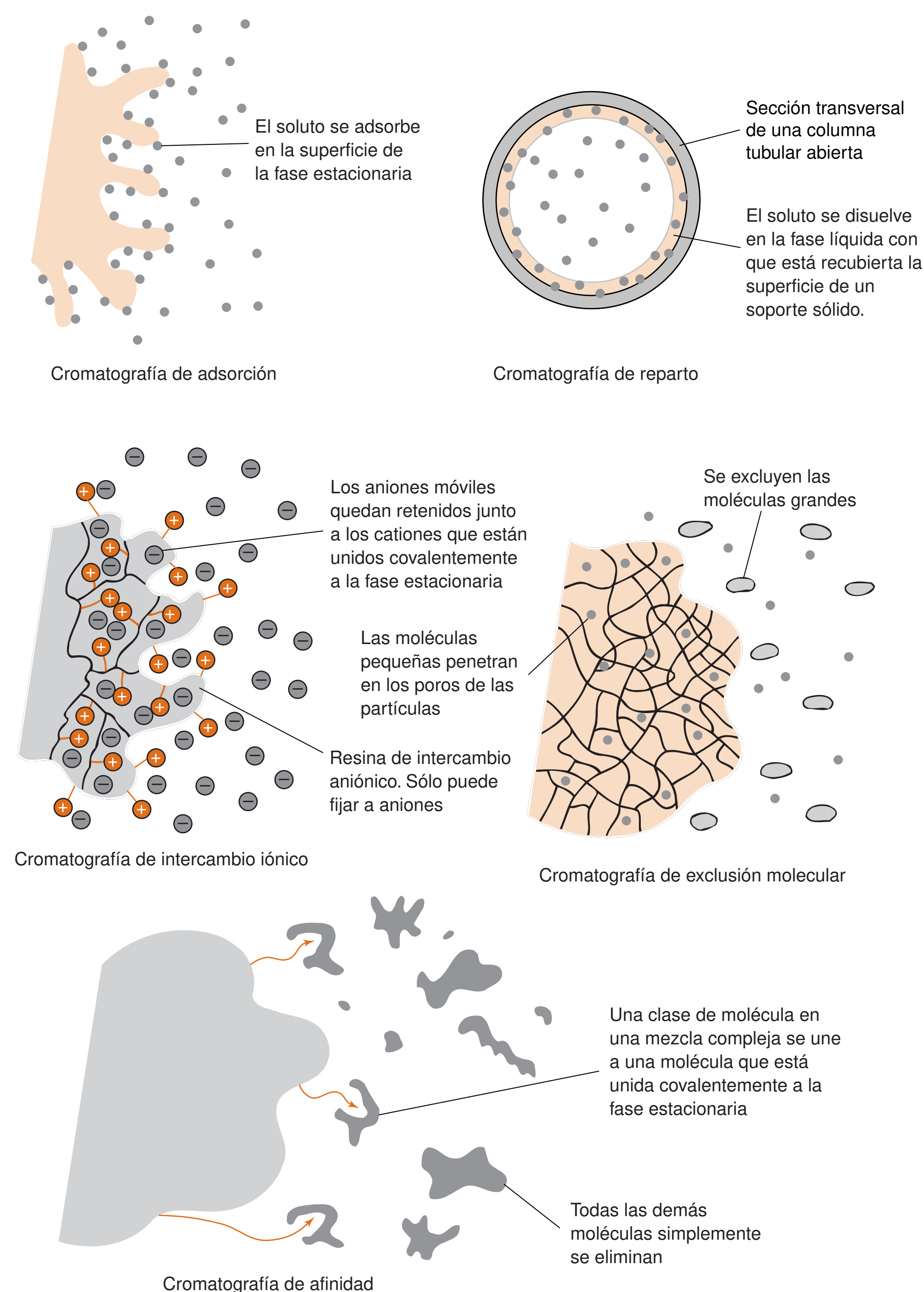


Figura 23.6 Principales tipos de cromatografía.

La **cromatografía de adsorción** usa una fase estacionaria sólida y una fase móvil líquida o gaseosa. El soluto se adsorbe en la superficie de las partículas sólidas. Cuanto más fuertemente se adsorbe un soluto, más lentamente atraviesa la columna.

La **cromatografía de reparto** utiliza una fase estacionaria líquida, en forma de una fina película de alto punto de ebullición sobre la superficie de un soporte sólido, que en cromatografía de gases es, típicamente, la cara interna de una columna de cromatografía de sílice. El soluto está en equilibrio entre el líquido estacionario y la fase móvil, que es en cromatografía de gases el gas que fluye.

A. J. P. Martin y R. L. M. Singe recibieron el premio Nobel en 1952 por su trabajo pionero sobre cromatografía de reparto líquido-líquido en 1941.

Cromatografía de intercambio iónico. En este tipo de cromatografía existen aniones como $-SO_3^-$ o cationes como $-N(CH_3)_3^+$, covalentemente unidos a la fase estacionaria sólida, que de ordinario es una *resina*. Los iones en disolución de carga opuesta son atraídos a la fase estacionaria por fuerzas electrostáticas. La fase móvil es un líquido.

B. A. Adams y E. L. Holmes obtuvieron las primeras resinas sintéticas de intercambio iónico en 1935. Las *resinas* son sólidos orgánicos relativamente duros y amorfos. Los geles son relativamente blandos.

Cromatografía de exclusión molecular. Esta técnica, también llamada **cromatografía de filtración por gel** o de **permeación por gel**, separa moléculas por su tamaño. Las moléculas de mayor tamaño pasan más rápidamente que las de menor tamaño. A diferencia de otras formas de cromatografía, no hay una interacción atractiva entre la «fase estacionaria» y el soluto en el caso ideal de una exclusión molecular. En su lugar, la fase móvil líquida o gaseosa pasa a través del gel poroso. Los poros son bastante pequeños para excluir a los solutos grandes, pero no a los pequeños. Las moléculas grandes pasan de largo sin entrar en los poros. Las moléculas pequeñas tardan más tiempo en pasar a través de la columna porque penetran dentro del gel, y por consiguiente deben atravesar más volumen antes de abandonar la columna.

Las moléculas grandes pasan a través de la columna más rápidamente que las moléculas pequeñas.

Cromatografía de afinidad. Esta forma de cromatografía, que es la más selectiva, emplea interacciones específicas entre una clase de moléculas de soluto y una segunda molécula que está unida covalentemente (inmovilizada) en la fase estacionaria. Por ejemplo, la molécula inmovilizada podría ser un anticuerpo unido a una proteína determinada. Si se pasa a través de la columna una mezcla que contiene un millar de proteínas, sólo la proteína que reacciona con el anticuerpo se fija a la columna. Después de lavar los demás solutos de la columna, se libera la proteína deseada modificando el pH o la fuerza iónica.

23.3 Aspectos instrumentales de la cromatografía

La velocidad con que la fase móvil pasa a través de una columna cromatográfica se puede expresar como caudal o como velocidad lineal de flujo. Consideremos un experimento de cromatografía de líquidos, en el que la columna tiene un diámetro de 0,60 cm (radio = 0,30 cm) y la fase móvil ocupa el 20% del volumen de la columna. Cada centímetro de longitud de la columna tiene un volumen de ($\pi r^2 \times$ longitud) = π(0,30 cm)^2(1 cm) = 0,283 mL, de los cuales el 20% (= 0,056 5 mL) es fase móvil (disolvente). El **caudal**, en este caso 0,30 mL/min, nos dice cuántos mL de disolvente atraviesan la columna por minuto. La **velocidad lineal de flujo** nos dice cuántos centímetros recorre el disolvente dentro de la columna en un minuto. Como 1 cm de columna contiene 0,056 5 mL de fase móvil, 0,30 mL ocuparían (0,30 mL)/(0,056 5 mL/cm) = 5,3 cm de columna. La velocidad lineal de flujo que corresponde a 0,30 mL/min es 5,3 cm/min.

Caudal = Volumen de disolvente que pasa por la columna en una unidad de tiempo.

Velocidad lineal de flujo = Distancia recorrida por el disolvente en la unidad de tiempo.

El cromatograma

Los solutos eluidos de una columna cromatográfica se observan con alguno de los distintos detectores que se describen en los capítulos siguientes. Un **cromatograma** es la representación de la respuesta del detector en función del tiempo de elución. La figura 23.7 muestra lo que podría observarse cuando una mezcla de octano, nonano y una muestra desconocida se separan por cromatografía de gases, que se describe en el capítulo siguiente. El **tiempo de retención**, t_r, de un componente es el tiempo que transcurre desde la inyección de una mezcla en la columna hasta que ese componente llega al detector. La cantidad correspondiente, **volumen de retención**, V_r, es el volumen de fase móvil necesaria para eluir un soluto determinado de la columna.

La fase móvil no retenida atraviesa la columna en el mínimo tiempo posible, designado como t_m. El **tiempo de retención ajustado** de un soluto es la diferencia entre el

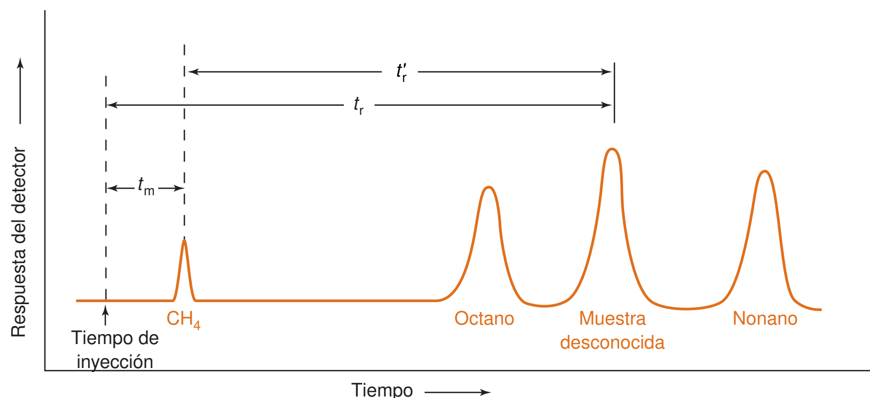


Figura 23.7 Cromatograma de gases esquemático que muestra cómo se miden los tiempos de retención.

tiempo que tarda un soluto en atravesar toda la columna y el que emplea un disolvente no retenido:

Tiempo de retención ajustado: $$t'_r = t_r - t_m \qquad (23.14)$$

En cromatografía de gases se considera habitualmente que t_m es el tiempo necesario para que CH_4 atraviese toda la columna (figura 23.7).

Si hay dos componentes, 1 y 2, la **retención relativa**, α, es el cociente de sus tiempos de retención ajustados.

Retención relativa: $$\alpha = \frac{t'_{r2}}{t'_{r1}} \qquad (23.15)$$

donde $t'_{r2} > t'_{r1}$, y por tanto $\alpha > 1$. Cuanto mayor es la retención relativa, mayor es la separación entre los dos componentes. La retención relativa es bastante independiente del caudal, y por consiguiente se puede usar como una ayuda para identificar los picos cuando se producen variaciones de caudal.

Para cada pico de un cromatograma se define el **factor de capacidad**, k', como

Factor de capacidad: $$k' = \frac{t_r - t_m}{t_m} \qquad (23.16)$$

El *factor de capacidad* también se llama *factor de retención, razón de capacidad,* o *razón de reparto.*

Cuanto más tiempo permanece un componente en la columna, mayor es su factor de capacidad. Para controlar el funcionamiento de una columna determinada, una buena práctica es medir periódicamente el factor de capacidad de un patrón, el número de platos (ecuación 23.28) y la asimetría del pico (figura 23.13). Los cambios de estos parámetros reflejan la degradación de la columna.

Ejemplo Parámetros de retención

Se inyecta en un cromatógrafo de gases una mezcla de benceno, tolueno y metano. El metano dio un pico muy agudo a los 42 segundos, mientras que el benceno tarda 251 segundos en aparecer, y el tolueno 333 segundos. Hallar el tiempo de retención ajustado y el factor de capacidad de cada soluto y la retención relativa.

SOLUCIÓN Los tiempos de retención ajustados son

Benceno: $t'_r = t_r - t_m = 251 - 42 = 209$ s Tolueno: $t'_r = 333 - 42 = 291$ s

Los factores de capacidad son

Benceno: $k' = \frac{t_r - t_m}{t_m} = \frac{251 - 42}{42} = 5{,}0$ Tolueno: $k' = \frac{333 - 42}{42} = 6{,}9$

La retención relativa siempre se expresa mediante un número mayor que 1:

$$\alpha = \frac{t'_r(\text{tolueno})}{t'_r(\text{benceno})} = \frac{333 - 42}{251 - 42} = 1{,}39$$

Relación entre tiempo de retención y coeficiente de reparto

La definición de capacidad dada en la ecuación 23.16 es equivalente a decir

$$k' = \frac{\text{tiempo que pasa el soluto en la fase estacionaria}}{\text{tiempo que pasa el soluto en la fase móvil}} \quad \textbf{(23.17)}$$

Veamos por qué es así. Si el soluto pasa todo su tiempo en la fase móvil y nada en la fase estacionaria, se eluirá, por definición, en un tiempo t_m. Haciendo $t_r = t_m$ en la ecuación 23.16, resulta $k' = 0$, porque el soluto no está nada en la fase estacionaria. Supongamos que el soluto pasa el mismo tiempo en la fase estacionaria que en la fase móvil. En ese caso, el tiempo de retención será $t_r = 2t_m$, y $k' = (2t_m - t_m)/t_m = 1$. Si el soluto pasa tres veces más tiempo en la fase estacionaria que en la fase móvil, $t_r = 4\,t_m$ y $k' = (4t_m - t_m)/t_m = 3$.

Si el soluto pasa tres veces más tiempo en la fase estacionaria que en la fase móvil, habrá el triple de moles de soluto en la fase estacionaria que en la fase móvil en un momento dado. El cociente de la ecuación 23.17 es equivalente a:

$$\frac{\text{Tiempo que pasa el soluto en la fase estacionaria}}{\text{Tiempo que pasa el soluto en la fase móvil}} = \frac{\text{moles de soluto en la fase estacionaria}}{\text{moles de soluto en la fase móvil}}$$

$$k' = \frac{C_s V_s}{C_m V_m} \quad \textbf{(23.18)}$$

donde C_s es la concentración del soluto en la fase estacionaria, V_s es el volumen de la fase estacionaria, C_m es la concentración del soluto en la fase móvil y V_m es el volumen de la fase móvil.

coeficiente de partición $= K = \frac{C_s}{C_m}$

El cociente C_s/C_m es el cociente de concentraciones de soluto en la fase estacionaria y móvil. Si se trabaja con suficiente lentitud para que se alcance el equilibrio, el cociente C_s/C_m es el *coeficiente de reparto, K*, introducido en el tema de extracción con disolvente. Por consiguiente, podemos transformar la ecuación 23.18 en esta otra forma.

Relación entre tiempo de retención y coeficiente de reparto:
$$k' = K\frac{V_s}{V_m} \overset{\text{Ec. 23.16}}{=} \frac{t_r - t_m}{t_m} = \frac{t'_r}{t_m} \quad \textbf{(23.19)}$$

que relaciona el tiempo de retención con el coeficiente de reparto y los volúmenes de las fases móvil y estacionaria. Como $t'_r \propto k' \propto K$, la retención relativa también se puede expresar como

Fundamento físico de la cromatografía. Cuanto mayor es el cociente de coeficientes de reparto entre la fase móvil y la fase estacionaria, mayor es la separación entre dos componentes de una mezcla.

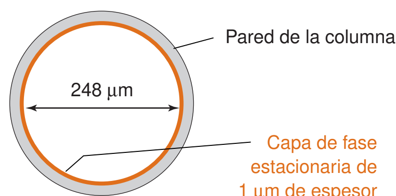
$$\text{Retención relativa:} \quad \alpha = \frac{t'_{r2}}{t'_{r1}} = \frac{k'_2}{k'_1} = \frac{K_2}{K_1} \quad \textbf{(23.20)}$$

Esto es, la retención relativa de dos solutos es proporcional al cociente de sus coeficientes de reparto. Este es el fundamento físico de la cromatografía.

Ejemplo Tiempo de retención y coeficiente de reparto

En el ejemplo anterior, el gas metano dio un pico agudo a 42 s, mientras que el benceno precisó 251 s. La columna cromatográfica tubular abierta tiene un diámetro interior de 250 μm, y está recubierta en su cara interior con una capa de fase estacionaria de 1,0 μm de espesor. Estimar el coeficiente de reparto ($K = C_s/C_m$) del benceno entre la fase estacionaria y móvil, y calcular la fracción de tiempo que el benceno pasa en la fase móvil.

SOLUCIÓN Necesitamos calcular los volúmenes relativos de las fases móvil y estacionaria. La columna es un tubo abierto con un recubrimiento de fase estacionaria en su pared interior.



Radio de la cavidad interior: $r_1 = 124$ μm
Radio hasta el centro de la fase estacionaria: $r_2 = 124{,}5$ μm

Área de la sección transversal de la columna $= \pi r_1^2 = \pi(124)^2 = 4{,}83 \times 10^4$ μm^2

Área de la sección transversal del recubrimiento $\approx 2\pi r_2 \times$ grueso $= 2\pi(124{,}5) \times (1{,}0) = 7{,}8 \times 10^2$ μm^2

Los volúmenes relativos de las fases son proporcionales a las áreas relativas de las secciones transversales, porque cada fase se extiende por todo el tubo. Por tanto, $V_s/V_m = (7{,}8 \times 10^2$ μm$^2)/(4{,}83 \times 10^4$ μm$^2) = 0{,}016\,1$. En el ejemplo anterior se vio que el factor de capacidad del benceno es

$$k' = \frac{t_r - t_m}{t_m} = \frac{251 - 42}{42} = 5{,}0$$

Sustituyendo este valor en la ecuación 23.19, resulta el coeficiente de reparto:

$$k' = K\frac{V_s}{V_m} \quad \Rightarrow \quad 5{,}0 = K\,(0{,}016\,1) \quad \Rightarrow \quad K = 310$$

Para hallar la fracción de tiempo que pasa en la fase móvil, se utilizan las ecuaciones 23.16 y 23.17:

$$k' = \frac{\text{tiempo en la fase estacionaria}}{\text{tiempo en la fase móvil}} = \frac{t_r - t_m}{t_m} = \frac{t_s}{t_m} \quad \Rightarrow \quad t_s = k' t_m$$

donde t_s es el tiempo que pasa en la fase estacionaria. La fracción de tiempo que pasa en la fase móvil es

$$\text{Fracción de tiempo en la fase móvil} = \frac{t_m}{t_s + t_m} = \frac{t_m}{k' t_m + t_m} = \frac{1}{k' + 1} = \frac{1}{5{,}0 + 1} = 0{,}17$$

Volumen de retención, V_r, es el volumen de fase móvil necesario para eluir a un soluto determinado de la columna.

Volumen de retención: $\quad V_r = t_r \cdot u_v \quad$ **(23.21)**

donde u_v es el caudal (volumen por unidad de tiempo) de la fase móvil. El volumen de retención de un soluto determinado es constante en un amplio intervalo de caudales.

Escalado

De ordinario, las cromatografías se hacen con fines *analíticos* (para separar e identificar o medir los componentes de una mezcla) o *preparativos* (para purificar una cantidad significativa de un componente de una mezcla). La cromatografía analítica normalmente se realiza con columnas largas y estrechas. Para conseguir una buena separación en cromatografía preparativa, se usan columnas más gruesas, que permiten mayores cargas (figura 23.8).

Si se ha puesto a punto un procedimiento cromatográfico para separar 2 mg de una mezcla en una columna de un diámetro de 1,0 cm, ¿qué tamaño debe tener la columna para



Figura 23.8 Columna cromatográfica preparativa a escala industrial, que puede purificar un kilo de material. El volumen de la columna es de 300 L. [Con autorización de PROCHROM, Inc., Indianapolis, IN.]

separar 20 mg de mezcla? El modo más directo de escalado es mantener la misma longitud de columna y aumentar el área de sección transversal, a fin de mantener constante el cociente entre la cantidad de muestra y el volumen de la columna. Como el área de la sección es πr^2, siendo r el radio de la columna, el diámetro buscado es

Reglas para un escalado:

- mantener constante la longitud de la columna
- área de la sección transversal de la columna $\propto$ masa del analito

$$\frac{\text{masa}_2}{\text{masa}_1} = \left(\frac{\text{radio}_2}{\text{radio}_1}\right)^2$$

(el símbolo $\propto$ significa es ‘proporcional a’)

- mantener constante la velocidad lineal de flujo:

$$\frac{\text{cabal}_2}{\text{cabal}_1} = \frac{\text{masa}_2}{\text{masa}_1}$$

- volumen de muestra aplicada a la columna $\propto$ masa del analito

Ecuación de escalado:

$$\frac{\text{Masa mayor}}{\text{Masa menor}} = \left(\frac{\text{radio mayor de columna}}{\text{radio menor de columna}}\right)^2 \quad \textbf{(23.22)}$$

$$\frac{20 \text{ mg}}{2 \text{ mg}} = \left(\frac{\text{radio mayor de columna}}{0{,}50 \text{ cm}}\right)^2$$

$$\text{radio mayor de columna} = 1{,}58 \text{ cm}$$

Una columna de un diámetro de alrededor de 3 cm sería la apropiada.

Para reproducir la condiciones de la columna pequeña en una columna mayor, se debe mantener constante *la velocidad lineal de flujo* (no el caudal). Dado que en este ejemplo el área (y por tanto el volumen) de la columna mayor es 10 veces mayor que la de la columna pequeña en este ejemplo, el caudal debe ser 10 veces mayor para mantener constante la velocidad lineal de flujo. Si la columna pequeña tuviera un caudal de 0,3 mL/min, el de la columna mayor debería ser de 3 mL/min.

23.4 Eficacia de separación

Dos factores determinan el grado con que se pueden separar los compuestos por cromatografía. Uno es la diferencia de tiempos de elución de los respectivos picos: cuanto más distantes sean, mejor será la separación. El otro factor es la anchura de los picos: cuanto más anchos sean los picos, peor será la separación. Este apartado explica cómo medir la eficacia de una separación.

Resolución

Al pasar por la columna cromatográfica, los solutos tienden a difundirse según una gaussiana, de desviación estándar σ (figura 23.9). Cuanto más tiempo pasa el soluto en la

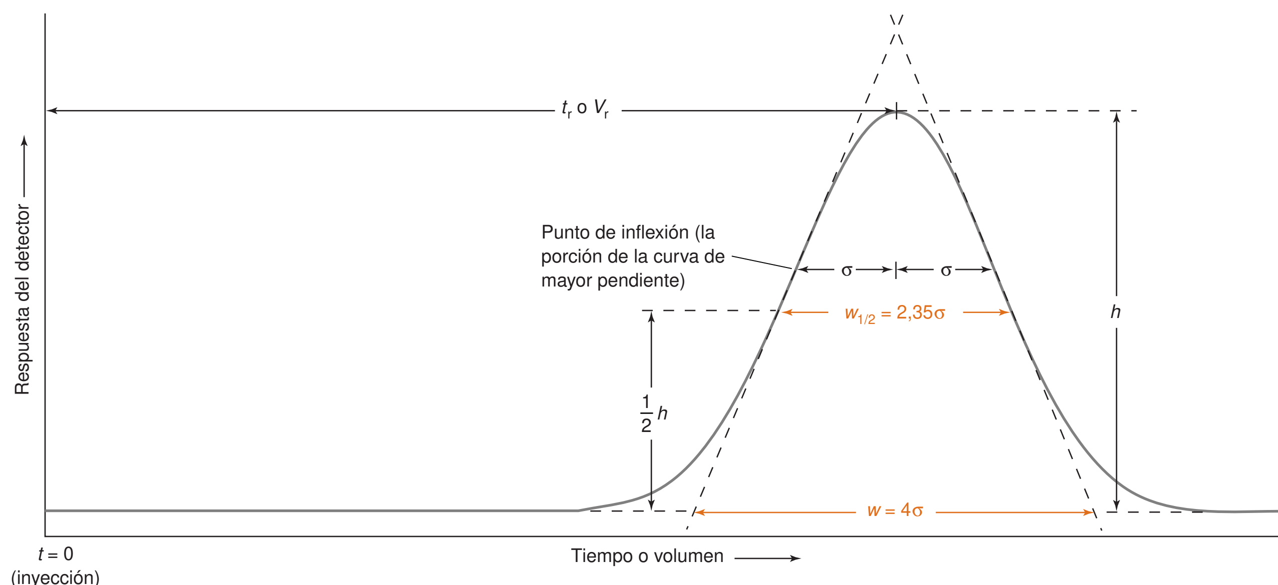


Figura 23.9 Cromatograma ideal gaussiano, donde se muestra cómo se mide w y $w_{1/2}$. El valor de w se obtiene extrapolando las tangentes en los puntos de inflexión hasta la línea base.

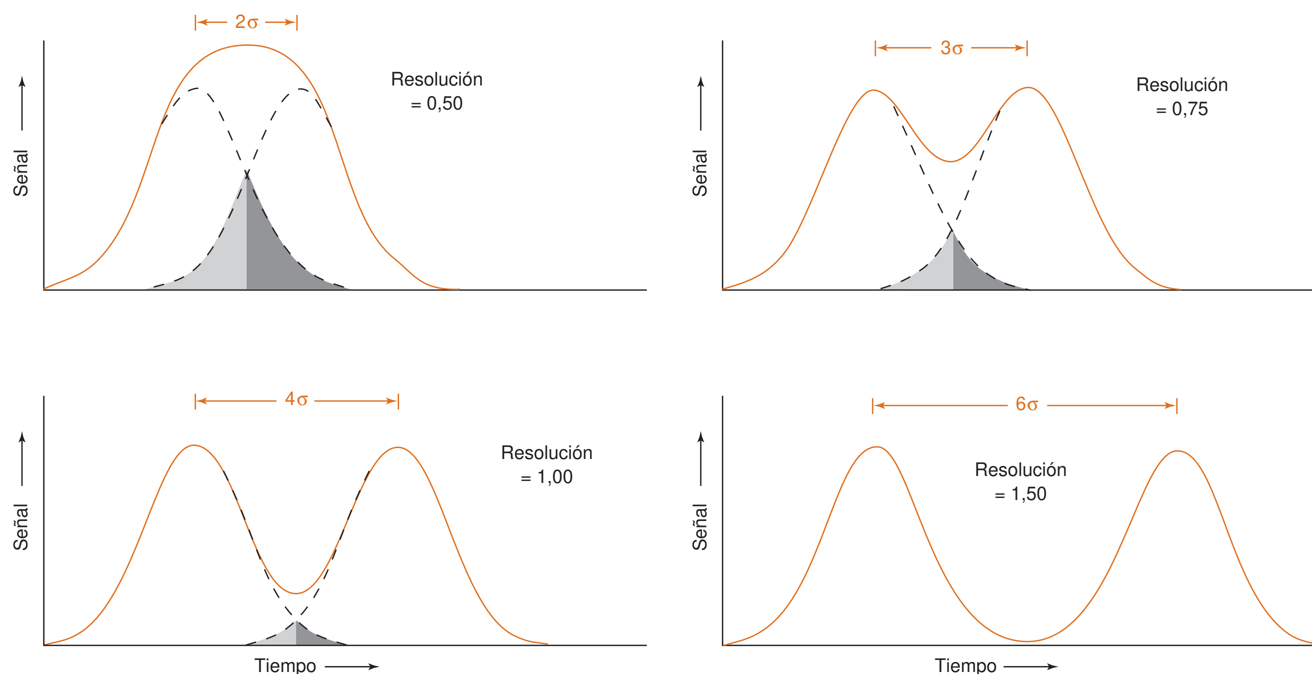


Figura 23.10 Resolución de picos gaussianos de igual área y amplitud. Las líneas a trazos representan picos individuales, y las líneas continuas, suma de dos picos. Las áreas solapadas están rayadas.

columna, más ancha se hace la banda. Las formas habituales de medir la anchura de banda son (1) la anchura $w_{1/2}$, medida a una altura igual a al mitad de la altura del pico, y (2) la anchura en la base w, medida entre los cortes de las tangentes trazadas en los flancos de mayor pendiente. A partir de la ecuación 4-3 de un pico gaussiano se puede demostrar que $w_{1/2} = 2{,}35\ \sigma$ y $w = 4\sigma$.

En cromatografía se define la **resolución** entre dos picos como

Resolución:
$$\text{Resolución} = \frac{\Delta t_r}{w_m} = \frac{\Delta V_r}{w_m} = \frac{0{,}589 \Delta t_r}{w_{1/2m}} \quad \textbf{(23.23)}$$

donde Δt_r o ΔV_r es la separación entre los picos (en unidades de tiempo o de volumen), y w_m es la media de las anchuras de los picos en las unidades correspondientes. (La anchura de los picos se mide en la base, como se indica en la figura 23.9.) La figura 23.10 muestra el solapamiento de dos picos con diferentes grados de resolución. En análisis cuantitativo, es muy conveniente que la resolución sea $> 1{,}5$.

Ejemplo Medida de la resolución

Un pico con un tiempo de retención de 407 s tiene una anchura en la base de 13 s. Otro pico próximo se eluye a los 424 s, con una anchura de 16 s. Hallar la resolución de los dos componentes respectivos.

SOLUCIÓN

$$\text{Resolución} = \frac{\Delta t_r}{w_m} = \frac{424 - 407}{\frac{1}{2}(13 + 16)} = 1{,}1_7$$

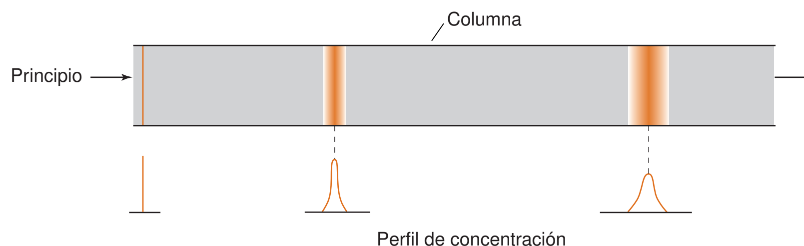


Figura 23.11 Ensanchamiento de una banda, que es estrecha al principio, a medida que atraviesa una columna cromatográfica.

Difusión

La banda de un soluto se ensancha a medida que atraviesa la columna cromatográfica. Idealmente, se aplica una banda infinitamente estrecha a la entrada de la columna y emerge con una distribución gaussiana a su salida (figura 23.11). En circunstancias menos ideales, la banda se hace asimétrica.

Una causa importante del ensanchamiento de banda es la *difusión*. El **coeficiente de difusión** mide la velocidad a que se mueve al azar una sustancia desde una región de mayor concentración a otra de menor concentración. La figura 23.12 muestra la difusión espontánea de un soluto a través de un plano con un gradiente de concentración *dc*/*dx*. El número de moles que atraviesa un metro cuadrado por segundo, llamado *flujo* (*J*) es proporcional al gradiente de concentraciones:

La ecuación 23.24 se llama *primera ley de difusión de Fick*. Si se expresa la concentración en mol/m³, las unidades de *D* son m²/s.

Definición de coeficiente de difusión:
$$\text{Flujo}\left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^2\cdot\text{s}}\right) \equiv J = -D\frac{dc}{dx} \qquad (23.24)$$

La constante de proporcionalidad (*D*) es el coeficiente de difusión, y el signo negativo indica que el flujo se produce de la región de mayor concentración a la de menor concentración. En la tabla 23.1 figuran algunos coeficientes de difusión representativos. La difusión en líquidos es 10^4 veces menor que la difusión en gases. Las macromoléculas, como la ribonucleasa y la albúmina, se difunden a una velocidad de 10 a 100 veces menor que las moléculas pequeñas.

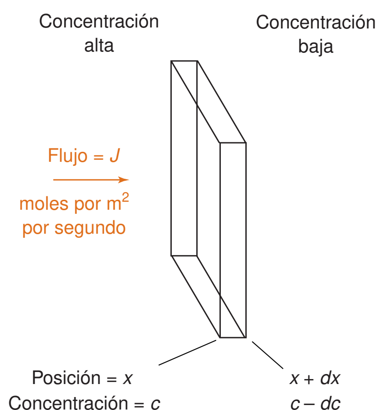


Figura 23.12 El flujo de las moléculas que se difunden a través de un plano de área unidad es proporcional al gradiente de concentración y al coeficiente de difusión: $J = -D(dc/dx)$.

Tabla 23.1 Coeficientes de difusión representativos a 298 K

Soluto	Disolvente	Coeficiente de difusión (m²/s)
H_2O	H_2O	$2,3 \times 10^{-9}$
Sacarosa	H_2O	$0,52 \times 10^{-9}$
Glicina	H_2O	$1,1 \times 10^{-9}$
CH_3OH	H_2O	$1,6 \times 10^{-9}$
Ribonucleasa (MF 13 700)	H_2O (293 K)	$0,12 \times 10^{-9}$
Albúmina de suero (MF 65 000)	H_2O (293 K)	$0,059 \times 10^{-9}$
I_2	Hexano	$4,0 \times 10^{-9}$
CCl_4	Heptano	$3,2 \times 10^{-9}$
N_2	CCl_4	$3,4 \times 10^{-9}$
CS_2(g)	Aire (293 K)	$1,0 \times 10^{-5}$
O_2(g)	Aire (273 K)	$1,8 \times 10^{-5}$
H^+	H_2O	$9,3 \times 10^{-9}$
OH^-	H_2O	$5,3 \times 10^{-9}$
Li^+	H_2O	$1,0 \times 10^{-9}$
Na^+	H_2O	$1,3 \times 10^{-9}$
K^+	H_2O	$2,0 \times 10^{-9}$
Cl^-	H_2O	$2,0 \times 10^{-9}$
I^-	H_2O	$2,0 \times 10^{-9}$

Si un soluto empieza a pasar por la columna en forma de una capa infinitamente estrecha de m moles por unidad de área de sección transversal de la columna, y se dispersa por mecanismos de difusión a medida que atraviesa la columna, el perfil gaussiano de la banda se puede describir mediante la ecuación

Ensanchamiento de la banda cromatográfica por difusión: $$c = \frac{m}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-x^2/(4Dt)} \quad \textbf{(23.25)}$$

donde c es la concentración (mol/m^3), t es tiempo, y x distancia a lo largo de la columna a partir del centro real de la banda. (El centro de la banda siempre es x = 0 en esta ecuación.) Comparando las ecuaciones 23.5 y 4-3 se ve que la desviación estándar de la banda es

Desviación estándar de la banda: $$\sigma = \sqrt{2Dt} \quad \textbf{(23.26)}$$

La anchura de banda es $\propto \sqrt{t}$. Si el tiempo de elución aumenta en un factor de 4, la difusión ensanchará la banda en un factor de 2.

Altura de plato: Una medida de la eficacia de una columna

La ecuación 23.26 nos dice que la desviación estándar del ensanchamiento de la banda por difusión vale $\sqrt{2Dt}$. Si un soluto ha recorrido una distancia x a una velocidad de flujo lineal u_x(m/s), el tiempo que ha estado en la columna es $t = x/u_x$. Por tanto,

u_v = caudal (volumen/tiempo)
u_x = velocidad lineal de flujo (distancia/tiempo)

$$\sigma^2 = 2Dt = 2D\frac{x}{u_x} = \left(\frac{2D}{u_x}\right)x = Hx$$

Altura de plato ≡ H (señala $\frac{2D}{u_x}$)

Altura de plato $$H = \sigma^2/x \quad \textbf{(23.27)}$$

El término *altura de plato* procede de la teoría de separaciones por destilación. Algunas columnas de destilación de gran eficacia se construyen por medio de unidades discretas llamadas platos, en cada uno de las cuales se alcanza el equilibrio entre las fases líquida y vapor. Siendo aún un adolescente, A. J. P. Martin, coinventor de la cromatografía de reparto, construyó columnas de destilación de varios pisos con botes de café. (No sabemos lo que destilaba.) Cuando formuló la teoría de la cromatografía de reparto, adoptó términos de la teoría de destilación.

La **altura de plato** es la constante de proporcionalidad entre la varianza (σ^2) de la banda y la distancia que ha recorrido (x). El nombre está tomado de la teoría de destilación, en la que la separación se lleva a cabo en pasos discretos llamados platos. La altura de plato también se llama *altura equivalente a un plato teórico*. En cromatografía no existen «platos» físicos, de manera que se debe considerar la altura de plato como un término que relaciona la anchura de una banda con la distancia que ha recorrido a través de la columna. *Cuanto más pequeña es la altura de plato, más estrecha es la banda.*

La capacidad de una columna para separar componentes de una mezcla mejora al disminuir la altura de plato. Decimos que una columna eficaz tiene más platos teóricos que una columna ineficaz. Los distintos solutos que pasan a través de una misma columna tienen diferentes alturas de plato, porque tienen diferentes coeficientes de difusión. Las alturas de plato en cromatografía de gases valen entre 0,1 y 1 mm, en cromatografía de líquidos de alta eficacia (HPLC) valen aproximadamente 10 μm, y en electroforesis capilar, menos de 1 μm.

Una pequeña altura de plato da lugar a picos estrechos, y esto permite mejores separaciones.

La altura de plato es la longitud σ^2/x, donde σ es la desviación estándar de la banda gaussiana de la figura 23.9, y x es la distancia recorrida a través de la columna. Para un soluto que sale de una columna de longitud L, el número de platos teóricos (N) en toda la columna es la longitud L dividida por la altura de plato:

$$N = \frac{L}{H} = \frac{Lx}{\sigma^2} = \frac{L^2}{\sigma^2} = \frac{16L^2}{w^2}$$

porque $x = L$ y $\sigma = w/4$. En esta expresión, w tiene unidades de longitud y el número de platos es adimensional. Si expresamos L y w (o σ) en unidades de tiempo en lugar de longitud, N todavía es adimensional. Se obtiene la expresión más útil de N de la siguiente forma

Número de platos en una columna: $$N = \frac{16t_r^2}{w^2} = \left(\frac{t_r^2}{\sigma^2}\right) \quad \textbf{(23.28a)}$$

Escoger un pico con factor de capacidad mayor que 5, cuando se miden alturas de plato de una columna.

donde t_r es el tiempo de retención del pico y w es la anchura en la base en la figura 23.9 *en unidades de tiempo*. Si usamos la anchura a la mitad de altura en lugar de la anchura en la base, resulta

Número de platos en una columna: $$N = \frac{5{,}55t_r^2}{w_{1/2}^2} \quad \textbf{(23.28b)}$$

Cuestión a resolver Si N es constante, demostrar que la anchura de un pico cromatográfico aumenta al aumentar el tiempo de retención. Es decir, los picos sucesivos de un cromatograma se deben hacer cada vez más anchos.

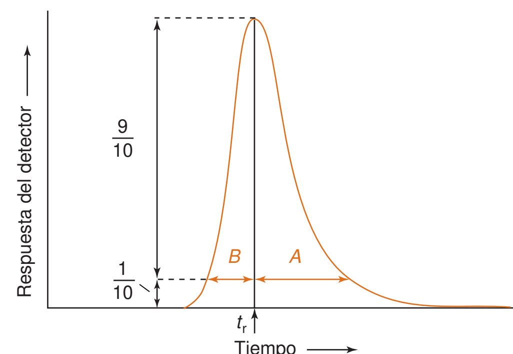


Figura 23.13 Pico asimétrico, que muestra los parámetros que se usan para estimar el número de platos teóricos.

Ejemplo Medida de número de platos

Un soluto con un tiempo de retención de 407 s tiene una anchura en la base de 13 s en una columna de 12,2 m de longitud. Hallar el número de platos y la altura de plato.

SOLUCIÓN

$$N = \frac{16t_r^2}{w^2} = \frac{16 \cdot 407^2}{13^2} = 1{,}57 \times 10^4$$

$$H = \frac{L}{N} = \frac{12{,}2 \text{ m}}{1{,}57 \times 10^4} = 0{,}78 \text{ mm}$$

Para estimar el número de platos teóricos de un pico asimétrico, como el de la figura 23.13, trazar una línea horizontal a través de la banda a 1/10 de la altura máxima. Las cantidades A y B se pueden medir, y el número de platos es[3]

Se deben medir todas las cantidades en las mismas unidades, en minutos, o en centímetros del papel de registrador.

$$N \approx \frac{41{,}7(t_r/w_{0,1})^2}{A/B + 1{,}25} \qquad (23.29)$$

donde $w_{0,1}$ es la anchura a 1/10 de la altura (= A + B)

Factores que influyen en la resolución

Cuanto mayor es la resolución (ecuación 23.23), mejor es la separación entre dos picos. La relación entre el número de platos de una columna y la resolución es

$$\text{Resolución} = \frac{\sqrt{N}}{4}\left(\frac{\alpha - 1}{\alpha}\right)\left(\frac{k'_2}{1 + k'_m}\right) \qquad (23.30)$$

La ecuación 23.30 es equivalente a

$$\text{resolución} = \frac{\sqrt{N}}{4}(\gamma - 1)$$

donde γ es el cociente de velocidades (m/s) de los dos solutos a través de la columna. Esta forma alternativa de la ecuación se trata en el apartado 26.5.

donde N es el número de platos teóricos en la columna, α es la retención relativa de los dos picos (ecuación 23.15), k'_2 es el factor de capacidad del componente más retenido (ecuación 23.16) y k'_m es la media de los factores de capacidad de ambos componentes. Si el número de platos de dos picos no es el mismo, por ejemplo, N_1 y N_2, hay que sustituir N por $\sqrt{N_1 N_2}$ y k'_2 por k'_m

resolución $\propto \sqrt{N} \propto \sqrt{L}$

Un rasgo importante de la ecuación 23.30 es que la resolución es proporcional a $\sqrt{N}$. Por tanto, *duplicando la longitud de la columna la resolución aumenta en* $\sqrt{2}$. La figura 23.14 muestra la influencia de la longitud de la columna en la separación entre la L-fenilalanina de la L-fenilalanina-D_5 (tabla 11.1), que tiene cinco átomos de deuterio en el anillo aromático. La mezcla se pasó a través de un par de columnas de cromatografía de líquidos, mediante un sistema ingenioso de válvulas, que reciclaban la mezcla una y otra vez a través de las mismas dos columnas. Después de un paso en la figura 23.14, el tiempo de retención relativo, α, es solamente 1,03. Después de 15 pasos, se consiguió la separación hasta la línea base. El detalle de la figura 23.14 muestra que el cuadrado de la resolución es proporcional al número de pasos, como predice la ecuación 23.30.

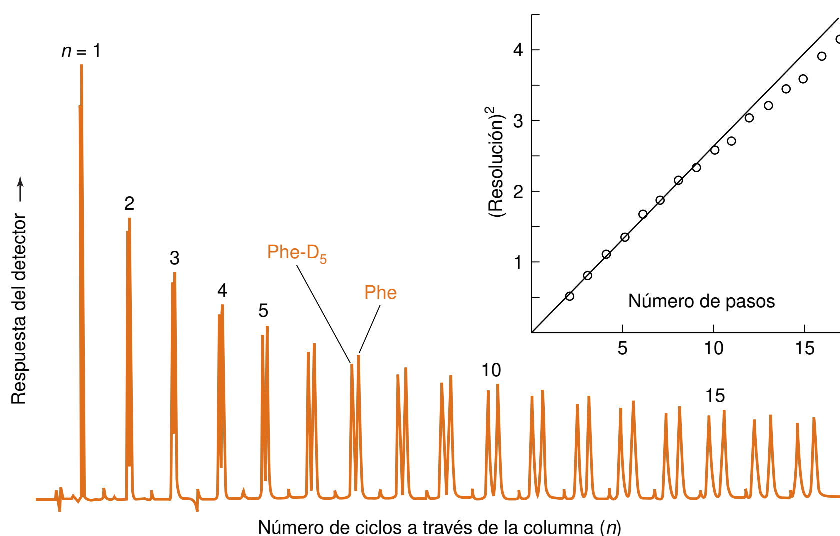


Figura 23.14 Separación de L-fenilalanina 0,5 mM y L-fenilanalina-D_5 0,5 mM después de repetidos ciclos en un par de columnas Hypersil C8 por cromatografía líquida (25 cm × 4,6 mm), eluidas con una mezcla 10:90 acetonitrilo:agua como eluyente. El agua contenía Na_2SO_4 25 mM y 0,1% de ácido trifluoroacético . [Tomado de K. LAN y J. W. JORGENSEN, «Pressure-Induced Retention Variations in Reversed-Phase Alternate-Pumping Recycle Chromatography», *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 2773.]

La ecuación 23.30 nos dice también que la resolución aumenta al aumentar α, y asimismo al aumentar el factor k_2'. Para cambiar la retención relativa, α, hay que cambiar la fase estacionaria en cromatografía de gases o bien la fase estacionaria y la fase móvil en cromatografía de líquidos. Recordemos que α está relacionada con los coeficientes de reparto de los dos solutos en las dos fases (ecuación 23.20). Por eso al cambiar la naturaleza de las fases se cambia α. Un aumento del factor de capacidad, k_2', también determina un aumento de resolución. Aumentar el factor de capacidad es equivalente a aumentar la fracción de tiempo que pasa un soluto en la fase estacionaria. Hay un límite práctico de aumento del factor de capacidad, porque los tiempos de retención se hacen demasiado grandes y los picos demasiado anchos. En la tabla 23.2 se resumen las ecuaciones más importantes en cromatografía.

Ejemplo Platos necesarios para una resolución dada

Dos solutos tienen una retención relativa α= 1,08 y tienen los factores de capacidad $k_1' = 5{,}0$ y $k_2' = 5{,}4$. El número de platos teóricos es prácticamente el mismo para ambos compuestos. ¿Cuántos platos se necesitan para tener una resolución de 1,5? ¿Y para una resolución de 3,0? Si la altura de plato es 0,20 mm, ¿qué longitud debe tener la columna para una resolución de 1,5?

SOLUCIÓN Usando la ecuación 23.30 resulta:

$$\text{Resolución} = 1{,}5 = \frac{\sqrt{N}}{4}\left(\frac{1{,}08-1}{1{,}08}\right)\left(\frac{5{,}4}{1+5{,}2}\right) \quad \Rightarrow \quad N = 8{,}6_5 \times 10^3 \text{ platos}$$

Para duplicar la resolución a 3,0 se requerirían 4 veces más platos = $3{,}4_6 \times 10^4$ platos. Para una resolución de 1,5, la longitud de columna que se necesitaría sería (0,20 mm/plato) ($8{,}6_5 \times 10^3$ platos) =1,73 m.

23.5 ¿Por qué se ensanchan las bandas?[4]

La banda de un soluto se ensancha inexorablemente a medida que recorre una columna en una cromatografía (figura 23.11), y llega al detector con una desviación estándar σ. Cada uno de los mecanismos individuales que contribuyen al ensanchamiento produce una desviación estándar σ_i. La varianza observada (σ^2_{obs}) es la suma de las varianzas de todos los mecanismos:

La varianza es aditiva:
$$\sigma^2_{obs} = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 + \cdots = \sum \sigma_i^2 \qquad (23.31)$$

La varianza es aditiva, pero no la desviación estándar.

Tabla 23.2 Resumen de ecuaciones cromatográficas

Magnitud	Ecuación	Parámetros
Coeficiente de reparto	$K = C_s/C_m$	C_s = Concentración de soluto en la fase estacionaria C_m = Concentración de soluto en fase móvil
Tiempo de retención ajustado	$t'_r = t_r - t_m$	t_r = Tiempo de retención del soluto que interesa t_m = Tiempo de retención del soluto no retenido
Volumen de retención	$V_r = t_r \cdot u_v$	u_v = Caudal = Volumen/unidad de tiempo
Factor de capacidad	$k' = t'_r/t_m = KV_s/V_m$ $k' = \frac{t_s}{t_m}$	V_s = Volumen de fase estacionaria V_m = Volumen de fase móvil t_s = Tiempo que pasa el soluto en la fase estacionaria t_m = Tiempo que pasa el soluto en la fase móvil
Retención relativa	$\alpha = \frac{t'_{r2}}{t'_{r1}} = \frac{k'_2}{k'_1} = \frac{K_2}{K_1}$	Los subíndices 1 y 2 se refieren a dos solutos
Número de platos	$N = \frac{16t_r^2}{w^2} = \frac{5.55t_r^2}{w_{1/2}^2}$	w = Anchura en la base $w_{1/2}$ = Anchura a mitad de altura
Altura de plato	$H = \frac{\sigma^2}{x} = \frac{L}{N}$	σ = Desviación estándar de la banda x = Distancia recorrida por el centro de la banda L = Longitud de columna N = Número de platos de la columna
Resolución	$\text{Resolución} = \frac{\Delta t_r}{w_m} = \frac{\Delta V_r}{w_m}$	Δt_r = Diferencia de tiempos de retención ΔV_r = Diferencia de volúmenes de retención w_m = Anchura media medida en la base en las mismas unidades que el numerador (tiempo o volumen)
	$\text{Resolución} = \frac{\sqrt{N}}{4}\left(\frac{\alpha - 1}{\alpha}\right)\left(\frac{k'_2}{1 + k'_m}\right)$	N = Número de platos α = Retención relativa k'_2 = Factor de capacidad del segundo pico k'_m = Media de factores de capacidad

Ensanchamiento fuera de la columna

Algunos factores independientes de la columna contribuyen al ensanchamiento. Por ejemplo, los solutos no se pueden aplicar a la columna en forma de una zona infinitamente fina, de modo que la banda tiene una anchura finita incluso antes de entrar en la columna. Si la banda se aplica como un segmento de anchura Δt (medida en unidades de tiempo), su contribución a la varianza de la anchura de banda final es

Varianza debida a la inyección o detección:
$$\sigma^2_{\text{inyección}} = \sigma^2_{\text{detector}} = \frac{(\Delta t)^2}{12} \qquad \textbf{(23.32)}$$

Una relación igual es válida para el ensanchamiento en el detector, que exige un tiempo Δt para que la muestra pase a través de él. A veces es posible hacer la detección en la misma columna, y entonces se elimina el ensanchamiento de banda causado por un detector separado.

Ejemplo Ensanchamiento de banda antes y después de la columna

Una banda que sale de una columna a un caudal de 1,35 mL/min tiene una anchura a mitad de altura de 16,3 segundos. La muestra se aplicó en forma de un pequeño segmento de un volumen de 0,30 mL, y el volumen del detector es 0,20 mL. Hallar las varianzas introducidas en la inyección y en la detección. ¿Cuál sería la anchura a la mitad de altura si el ensanchamiento ocurriese sólo en la columna?

SOLUCIÓN La figura 23.9 nos dice que la anchura a mitad de altura vale $w_{1/2} = 2{,}35\sigma$. Por tanto, la varianza total observada es

$$\sigma^2_{\text{obs}} = \left(\frac{w_{1/2}}{2{,}35}\right)^2 = \left(\frac{16{,}3}{2{,}35}\right)^2 = 48{,}11\ \text{s}^2$$

La contribución de la inyección es $\sigma^2_{\text{inyección}} = (\Delta t)^2_{\text{inyección}}/12$. El tiempo de inyección es $\Delta t_{\text{inyección}} = (0{,}30\ \text{mL})/(1{,}35\ \text{mL/min}) = 0{,}222\ \text{min} = 13{,}3\ \text{s}$ por tanto,

$$\sigma^2_{\text{inyección}} = \frac{\Delta t^2_{\text{inyección}}}{12} = \frac{13{,}3^2}{12} = 14{,}81\ \text{s}^2$$

Análogamente, el tiempo pasado en el detector es $\Delta t_{\text{detector}} = (0{,}20\ \text{mL})/(1{,}35\ \text{mL/min}) = 8{,}89\ \text{s}$ y $\sigma^2_{\text{detector}} = (\Delta t)^2_{\text{detector}}/12 = 6{,}58\ \text{s}^2$. La varianza observada es

$$\sigma^2_{\text{obs}} = \sigma^2_{\text{columna}} + \sigma^2_{\text{inyección}} + \sigma^2_{\text{detector}}$$

$$48{,}11 = \sigma^2_{\text{columna}} + 14{,}81 + 6{,}58 \quad \Rightarrow \quad \sigma_{\text{columna}} = 5{,}17\ \text{s}$$

La anchura debida al ensanchamiento de columna es $w_{1/2} = 3{,}5\ \sigma_{\text{columna}} = 12{,}1$ segundos, que aproximadamente es igual a tres cuartos de la anchura observada.

El peor ensanchamiento de banda que se puede dar se debe al gran espacio muerto que pueden tener algunas columnas preparadas en el propio laboratorio, en cuyo caso cada nueva gota que sale de la columna se mezcla con un volumen significativo de eluato que ya existe en el espacio muerto de la columna. Para minimizar el ensanchamiento de banda, se deben minimizar los espacios muertos y la longitud de los tubos. Las muestras se deben aplicar uniformemente en forma de una zona estrecha, y hacerlos entrar en la columna antes de mezclar con el eluyente.

Ecuación de altura de plato

La altura de plato (H) es proporcional a la varianza de la banda cromatográfica (ecuación 23.27). Cuanto menor es la altura de plato, más estrecha es la banda. La **ecuación de van Deemter** nos dice cómo influye la columna y la velocidad de flujo en la altura de plato:

Ecuación de van Deemter para la altura de plato:

$$H \approx A + \frac{B}{u_x} + Cu_x \qquad \textbf{(23.33)}$$

↗ Caminos múltiples (A) ↑ Difusión longitudinal (B/u_x) ↖ Tiempo de equilibrio (Cu_x)

donde u_x es la velocidad lineal de flujo y *A, B y C* son constantes para una columna y una fase estacionaria dadas. Al cambiar la columna y la fase estacionaria, cambian los valores de *A, B* y *C*. La ecuación de van Deemter nos dice que existen mecanismos de ensanchamiento de banda que son proporcionales a la velocidad de flujo, otros inversamente proporcionales a la velocidad de flujo, y finalmente otros independientes de la velocidad (figura 23.15).

En las columnas empaquetadas, todos estos términos contribuyen al ensanchamiento de banda. En columnas tubulares abiertas, el término de camino múltiple (A) es 0, de manera que el ancho de banda disminuye y la resolución aumenta. En electroforesis capilar (capítulo 26), tanto A como C tienden a 0, reduciéndose así la altura de plato a valores por debajo de una micra y permitiendo separaciones extraordinarias.

Columnas empaquetadas: $A, B, C \neq 0$
Columnas tubulares abiertas: $A = 0$
Electroforesis capilar: $A = C = 0$

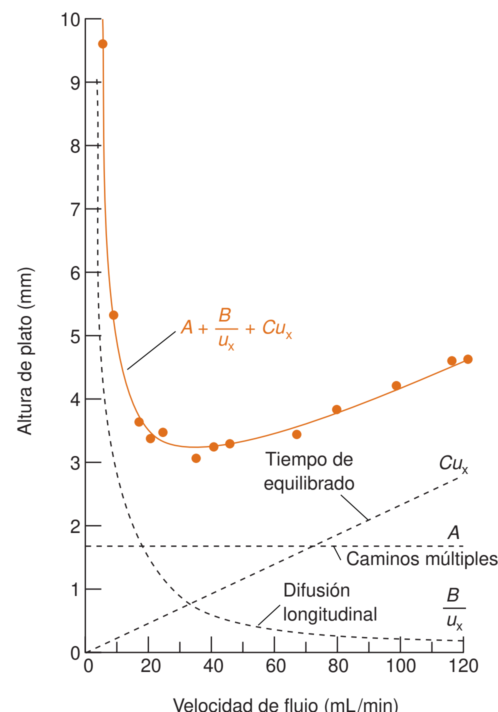


Figura 23.15 Aplicación de la ecuación de van Deemter a la cromatografía de gases. Los parámetros de la ecuación de van Deemter son A = 1,65 mm, B = 25,8 mm · mL/min, y C = 0,023 6 mm · min/mL. [Los puntos experimentales son datos tomados H. W. MOODY, «The Evaluation of the Parameters in the van Deemter Equation», *J. Chem. Ed.*, **1982**, *59*, 290.]

Difusión longitudinal

Si se aplicase una fina banda de soluto, en forma de disco, en el centro de la columna, la banda se ensancharía lentamente a medida que las moléculas difunden desde la región de mayor concentración dentro de la banda hacia regiones de menor concentración en los bordes de la misma. Este ensanchamiento por difusión de una banda se llama **difusión longitudinal**, porque la difusión tiene lugar a lo largo del eje de la columna, y ocurre mientras toda la banda pasa a lo largo de la columna por el flujo del disolvente (figura 23.16).

Dado que la difusión longitudinal en un gas es mucho más rápida que la difusión en un líquido, la velocidad de flujo óptimo en cromatografía de gases es mayor que en cromatografía de líquidos.

El término B/u_x de la ecuación 23.33 se debe a la difusión longitudinal. Cuanto más rápido es el flujo lineal, menos tiempo pasa en la columna, y menor ensanchamiento se produce por difusión. La ecuación 23.26 nos dice que la varianza debida a la difusión es

$$\sigma^2 = 2D_m t = \frac{2D_m L}{u_x}$$

Altura de plato debida a la difusión longitudinal:

$$H_D = \frac{\sigma^2}{L} = \frac{2D_m}{u_x} \equiv \frac{B}{u_x} \qquad \textbf{(23.34)}$$

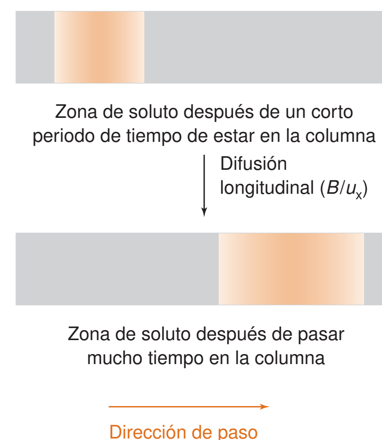


Figura 23.16 La difusión longitudinal origina el término B/u_x en la ecuación de van Deemter. El soluto se difunde continuamente desde el centro concentrado de su zona. Cuanto mayor es la velocidad de flujo, menos tiempo pasa en la columna, y menor es la difusión longitudinal.

donde D_m es el coeficiente de difusión del soluto en la fase móvil, t es el tiempo y H_D es la altura de plato debida a la difusión longitudinal. El tiempo necesario para recorrer la longitud de la columna es L/u_x, donde L es la longitud de la columna y u_x es la velocidad lineal de flujo.

Tiempo finito de equilibrado entre las fases

El término Cu_x de la ecuación 23.33 se debe al tiempo finito que necesita el soluto para alcanzar el equilibro entre las fases móvil y estacionaria. Aunque algo de soluto se queda en la fase estacionaria, el resto, que se encuentra en la fase móvil, avanza, y de ahí resulta un ensanchamiento de toda la zona (figura 23.17).

La altura de plato debida al tiempo finito de equilibrado, también llamado el *término de transferencia de masa*, es

Altura de plato debido al tiempo finito de equilibrado:
$$H_{\text{transferencia de masa}} = Cu_x = (C_s + C_m)u_x \qquad \textbf{(23.35)}$$

donde C_s es la velocidad de transferencia de masa a través de la fase estacionaria y C_m es la transferencia de masa a través de la fase móvil. Las ecuaciones concretas para C_s y C_m dependen del tipo de cromatografía.

En cromatografía de gases usando una columna tubular abierta, los términos son

Transferencia de masa en fase estacionaria:
$$C_s = \frac{2k'}{3(k'+1)^2}\frac{d^2}{D_s} \qquad \textbf{(23.35a)}$$

Transferencia de masa en fase móvil:
$$C_m = \frac{1+6k'+11k'^2}{24(k'+1)^2}\frac{r^2}{D_m} \qquad \textbf{(23.35b)}$$

donde k' es el factor de capacidad, d es el espesor de la fase estacionaria y D_s es el coeficiente de difusión del soluto en la fase estacionaria. Al disminuir el grosor de la fase estacionaria (d) disminuye la altura de plato debida a transferencia de masa, y aumenta la eficacia, debido a que el soluto puede difundirse más rápidamente desde las partes más profundas de la fase estacionaria hacia la fase móvil. Al disminuir el radio de la columna (r) se reduce la altura de plato, porque disminuye la distancia que debe recorrer el soluto por difusión hasta alcanzar la fase estacionaria.

La altura de plato debida a la transferencia de masa disminuye también aumentando la temperatura, porque aumenta el coeficiente de difusión del soluto en la fase estacionaria. En la figura 23.18, un aumento de temperatura permite que la velocidad lineal de flujo aumente en un factor de 5 mientras se mantiene constante la resolución. Esto es posible porque a temperatura elevada aumenta la velocidad de transferencia de masa entre las fases.

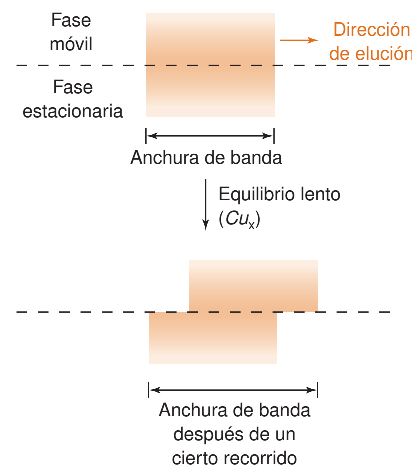


Figura 23.17 El tiempo finito que necesita el soluto para llegar al equilibrio entre las fases móvil y estacionaria origina el término Cu_x de la ecuación de van Deemter. Cuanto más lento es el flujo lineal, más completo es el equilibrio, y menor es el ensanchamiento.

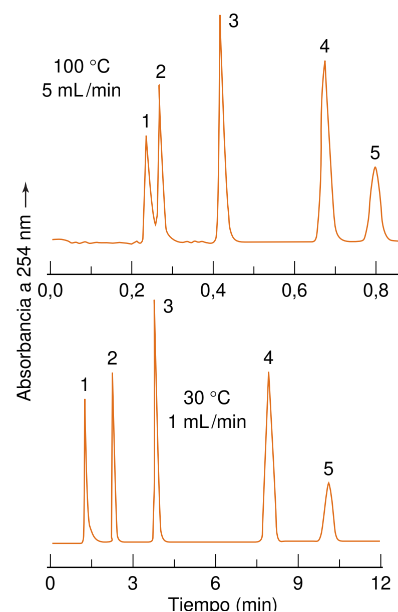


Figura 23.18 Cromatografía líquida, donde se muestra la disminución del tiempo de análisis con resolución constante cuando se eleva la temperatura de 30 °C a 100 °C. 1, uracilo; 2, *p*-nitroanilina; 3, benzoato de metilo; 4, fenetol; 5, tolueno. La columna de diámetro 4,6 mm x 100 cm de longitud está empaquetada con óxido de circonio de un tamaño de partículas de 4,5 μm, recubiertas con un 2,1% de polibutadieno. La elución se hizo con acetonitrilo, al 20% en volumen, en agua. [Tomado de J. Li, Y. Hu y P. W. Carr, «Fast Separations at Elevated Temperatures on Polybutadiene-Coated Zirconia Reversed-Phase Material», *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 3884.] En fases estacionarias basadas en sílice, la temperatura se mantiene normalmente por debajo de 60 °C para evitar la hidrólisis de la sílice.

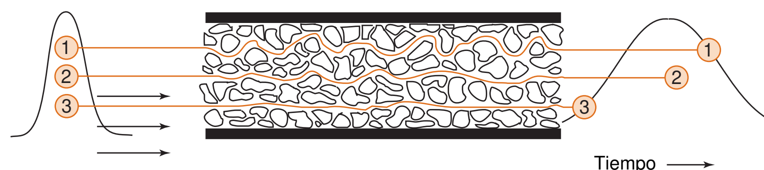


Figura 23.19 Ensanchamiento de banda a causa de los múltiples caminos del flujo. Cuanto menores son las partículas de la fase estacionaria, menos serio es este problema. Este ensanchamiento no existe en columnas tubulares abiertas. [Adaptado de H. M. McNair y E. J. Bonelli, *Basic Gas Chromatography* (Palo Alto, CA: Varian Instrument Division, 1968).]

Anteriormente al término *A* se le solía llamar *difusión turbulenta*.

Caminos múltiples del flujo

El término *A* de la ecuación de van Deemter (ecuación 23.33) se debe a múltiples causas, sobre las cuales no existe una teoría clara. La figura 23.19 es una explicación gráfica de una de ellas. Dado que algunos caminos de flujo son más largos que otros, las moléculas que entran en la columna a un mismo tiempo por la izquierda se eluyen a diferentes tiempos por la derecha. Por simplicidad, se engloban diversos fenómenos en la constante *A* de la ecuación.

Comparada con columnas empaquetadas, las columnas tubulares abiertas pueden dar:

1. Mayor resolución
2. Menor tiempo de análisis
3. Mayor sensibilidad
4. Menor capacidad de muestra

Ventajas de las columnas tubulares abiertas

En cromatografía de gases se pueden usar columnas tubulares abiertas o columnas empaquetadas. Para tiempos parecidos de análisis, las columnas tubulares abiertas dan mejor resolución y mayor sensibilidad a pequeñas cantidades de analito. Las columnas tubulares abiertas tienen menos capacidad de muestra, por lo que no son útiles en separaciones preparativas.

Para una presión dada, el caudal es proporcional a la sección transversal de la columna e inversamente proporcional a su longitud:

$$\text{caudal} \propto \frac{\text{área}}{\text{longitud}}$$

Las partículas en una columna empaquetada se oponen al flujo de la fase móvil, por lo que la velocidad lineal de flujo no puede ser muy rápida. Para una misma longitud de columna y presión aplicada, la velocidad lineal de flujo en una columna tubular abierta es mucho mayor que en una columna empaquetada. Por tanto, una columna tubular abierta puede ser 100 veces más larga que la columna empaquetada, para una caída de presión y velocidad lineal de flujo semejantes. Si la altura de plato es la misma, la columna más larga da 100 veces más platos teóricos, y proporciona una resolución mucho mayor.

Las columnas tubulares abiertas, comparadas con las empaquetadas, permiten:

1. Mayor velocidad lineal de flujo o columnas más largas.
2. Menores alturas de plato, lo que significa mejor resolución.

La altura de plato se reduce en una columna tubular abierta, porque no existe contribución de caminos múltiples de flujo al ensanchamiento de banda (figura 23.19). En la curva de van Deemter para una columna empaquetada, como se ve en la figura 23.15, el término *A* representa la mitad de la altura de plato para la velocidad de flujo óptima (*H* mínima), que es próxima a 30 mL/min. Si no existiera el término *A*, el número de platos en la columna se duplicaría. Para obtener un gran rendimiento con una columna tubular abierta, el radio de la columna debe ser pequeño y la fase estacionaria debe ser tan fina como sea posible, para asegurar un rápido intercambio de soluto entre las fases móvil y estacionaria.

Tabla 23.3 Comparación de la eficacia de columnas empaquetadas y tubulares abiertas, de pared recubierta de fase estacionaria[a]

Propiedad	Empaquetada	Tubular abierta
Longitud de columna, *L*	2,4 m	100 m
Velocidad lineal de gas	8 cm/s	16 cm/s
Altura de plato para el oleato de metilo	0,73 mm	0,34 mm
Factor de capacidad, k', para el oleato de metilo	58,6	2,7
Platos teóricos, *N*	3 290	294 000
Resolución del estearato de metilo y del oleato de metilo	1,5	10,6
Tiempo de retención del oleato de metilo	29,8 min	38,5 min

a. Estearato de metilo ($CH_3(CH_2)_{16}CO_2CH_3$) y oleato de metilo (*cis*-$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CO_2CH_3$) se separaron en columnas con fase estacionaria de poli(dietilenglicolsuccinato) a 180 °C.

FUENTE: L. S. Ettre, *Introduction to Open Tubular Columns* (Norwalk, CT: Perkin.Elmer Corp., 1979), p. 26.

La tabla 23.3 compara la eficacia de columnas empaquetadas y tubulares abiertas en cromatografía de gases usando la misma fase estacionaria. Para tiempos de análisis similares, la columna tubular abierta da una resolución siete veces mejor (10,6 frente a 1,5) que el de la columna empaquetada. O bien, se podría mejorar la velocidad perdiendo resolución. Si la columna tubular abierta se redujera de longitud a 5 m, los mismos solutos podrían separarse con una resolución de 1,5, pero el tiempo se reduciría de 38,5 a 0,83 minutos.

Un toque de realismo: bandas asimétricas

C_s = concentración del soluto en la fase estacionaria

C_m = concentración del soluto en la fase móvil

Las bandas tienen forma gaussiana cuando el coeficiente de reparto, K (= C_s/C_m), es independiente de la concentración del soluto en la columna. En las columnas reales, cuando la concentración del soluto aumenta, K varía, y las bandas se distorsionan[5]. La representación de C_s en función de C_m (a una temperatura dada) se llama *isoterma.* En la figura 23.20 se muestran tres isotermas comunes y la forma de las bandas que resultan. La isoterma del centro es la ideal, que origina un pico simétrico.

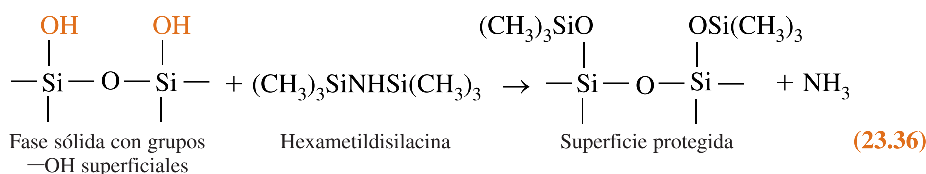
La sobrecarga produce picos que van aumentando gradualmente, y acaban de forma abrupta.

La isoterma superior de la figura 23.20 se produce por *sobrecarga* de la columna, es decir, por aplicarle demasiado soluto. A medida que aumenta la concentración del soluto, se va solubilizando cada vez más en la fase estacionaria. Llega a haber tanto soluto en la fase estacionaria que ésta empieza a parecerse al soluto. (Existe una regla empírica en química que dice «que lo semejante se disuelve en lo semejante».) El frente de un pico sobrecargado presenta una concentración sucesivamente creciente. Al aumentar la concentración, la banda se sobrecarga. El soluto es tan soluble en la zona sobrecargada, que apenas queda ya nada de él después del pico. La banda emerge de la columna gradualmente, pero acaba bruscamente.

Se presentan largas colas cuando algunos puntos retienen el soluto con más fuerza que otros.

La isoterma inferior de la figura 23.20 se origina cuando cantidades pequeñas de soluto se retienen con más fuerza que cantidades grandes. Eso conduce a una subida brusca de concentración al principio de la banda, y a una larga «cola» de concentración con descenso gradual de la concentración después del pico.

Los puntos que interaccionan con fuerza con el soluto originan colas. En cromatografía de gases, un soporte frecuentemente utilizado es la tierra de *diatomeas*, que son esqueletos de sílice hidratada de algas. Los grupos hidroxilo superficiales de diatomeas forman enlaces de hidrógeno con solutos polares, originando así intensas colas. La **silanización** reduce las colas porque bloquea los grupos hidroxilo con grupos no polares de trimetilsililo.



Las columnas de vidrio o de sílice usadas en cromatografía de gases o de líquidos también se pueden silanizar para minimizar la interacción del soluto con los puntos activos de la columna.

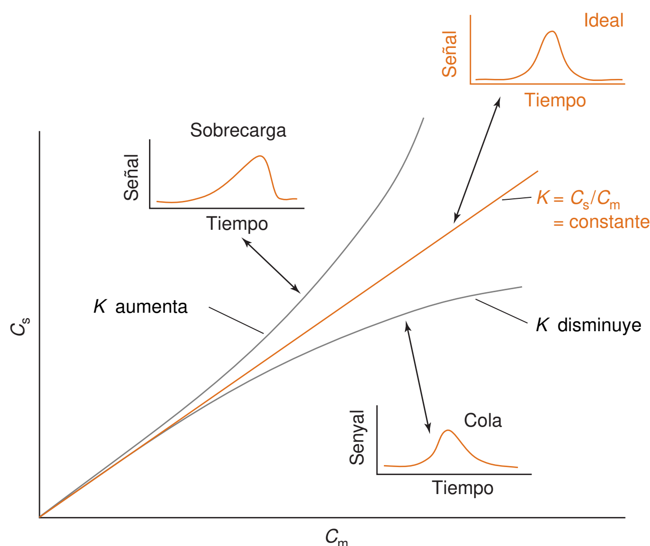


Figura 23.20 Isotermas comunes y forma de las bandas que resultan en cromatografía.

Términos importantes

Altura de plato
Caudal
Coeficiente de difusión
Coeficiente de distribución
Coeficiente de reparto
Columna empaquetada
Columna tubular abierta
Cromatografía de adsorción
Cromatografía de afinidad
Cromatografía de exclusión molecular
Cromatografía de filtración por gel
Cromatografía de intercambio iónico
Cromatografía de permeación por gel
Cromatografía de reparto
Cromatograma
Difusión longitudinal
Ecuación de van Deemter
Eluato
Elución
Eluyente
Extracción
Factor de capacidad
Fase estacionaria
Fase móvil
Miscible
Resolución
Retención relativa
Silanización
Tiempo de retención
Tiempo de retención ajustado
Velocidad lineal de flujo
Volumen de retención

Resumen

Se puede pasar (extraer) un soluto de una fase a otra en la que sea más soluble. El cociente de concentraciones del soluto en una y otra fase en equilibrio se llama *coeficiente de reparto*. Si el soluto existe en más de una forma, se usa el coeficiente de distribución en lugar del coeficiente de reparto. Se deducen ecuaciones que relacionan la fracción de soluto extraído con el coeficiente de reparto o de distribución, los volúmenes y el pH. Muchas extracciones con pequeños volúmenes son más eficaces que pocas con mayor volumen. Un quelato metálico, soluble sólo en disolventes orgánicos, puede extraer iones metálicos de disoluciones acuosas con una buena selectividad si se ajusta el pH.

En cromatografía de adsorción y de reparto se produce un equilibrio continuo de soluto entre la fase móvil y la fase estacionaria. El eluyente entra y sale de la columna. Las columnas pueden ser empaquetadas o tubulares abiertas, que tienen la pared interior recubierta de fase estacionaria. En la cromatografía de intercambio iónico, la fase estacionaria atrae al soluto por fuerzas de Coulomb. En cromatografía de exclusión molecular, la fracción de volumen de fase estacionaria disponible para el soluto disminuye a medida que aumenta su tamaño molecular. La cromatografía de afinidad se basa en las interacciones específicas, no covalentes, entre la fase estacionaria y un soluto en una mezcla compleja.

La retención relativa de dos componentes es el cociente de sus tiempos de retención ajustados. El factor de capacidad de un componente es el tiempo de retención ajustado dividido por el tiempo de elución del disolvente. El factor de capacidad es el cociente entre el tiempo que pasa el soluto en la fase estacionaria y el que pasa en la fase móvil. Cuando se quiere aumentar la cantidad de muestra, se debe aumentar el área de la sección transversal de la columna en proporción a la cantidad. La longitud de la columna y la velocidad lineal de flujo se mantienen constantes.

La altura de plato ($H = \sigma^2/x$) está relacionada con el ancho de la banda que sale de la columna. Cuanto menor es la altura de plato, más estrecha es la banda. El número de platos, en el caso de un pico gaussiano, vale $N = 16t_r^2/w^2$. La resolución de picos vecinos es la diferencia de tiempos de retención dividida por la anchura media de los picos (medidas en la base, $w = 4\sigma$). La resolución es proporcional a $\sqrt{N}$, y aumenta asimismo con la retención relativa y el factor de capacidad. Al duplicar la longitud de la columna la resolución aumenta en un factor de $\sqrt{2}$

La desviación estándar de una banda de difusión de soluto vale $\sigma = \sqrt{2Dt}$, donde D es el coeficiente de difusión y t el tiempo. La ecuación de van Deemter describe el ensanchamiento de banda en una columna cromatográfica: $H \approx A + B/u_x + Cu_x$, donde H es la altura de plato, u_x es la velocidad lineal del flujo, y A, B y C son constantes. El primer término representa los caminos irregulares de flujo, el segundo la difusión longitudinal, y el tercero la velocidad finita de transferencia de soluto entre la fase estacionaria y la móvil. La velocidad de flujo óptima, que minimiza la altura de plato, es mayor en cromatografía de gases que en cromatografía de líquidos. El número de platos y la velocidad de flujo óptimos aumenta a medida que disminuye el tamaño de las partículas de la fase estacionaria. En cromatografía de gases, las columnas tubulares abiertas dan mayor resolución, o menores tiempos de análisis que las columnas empaquetadas. Las bandas se ensanchan durante la inyección y la detección, así como durante el paso por la columna. La varianza observada de la banda es la suma de las varianzas de los mecanismos de ensanchamiento. La sobrecarga y la formación de colas pueden corregirse usando muestras más pequeñas, y enmascarando los puntos de más poder de adsorción en la fase estacionaria.

Ejercicios

23.A. Consideremos un análisis cromatográfico de una mezcla de dos componentes, de factores de capacidad $k'_1 = 4{,}00$ y $k'_2 = 5{,}00$, en una columna de $N = 1{,}00 \times 10^3$ platos teóricos. El tiempo de retención del componente menos retenido es $t_{r1} = 10{,}0$ min.

a) Calcular t_m y t_{r2}. Hallar $w_{1/2}$ (anchura a media altura) y w (anchura en la base) de los dos picos.

b) Usando papel milimetrado, esbozar un cromatograma semejante al de la figura 23.7, suponiendo que los dos picos tienen la misma amplitud (altura). Trazar con exactitud las semianchuras.

c) Calcular la resolución de los dos picos y compararla con la de los de la figura 23.10.

23.B. Se extrae a un soluto, que tiene un coeficiente de reparto de 4,0, de 10 mL de la fase 1 a la fase 2.

a) ¿Qué volumen de la fase 2 se necesita para extraer el 99% del soluto en una sola extracción?

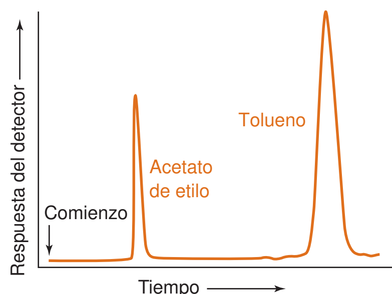
b) ¿Qué volumen total de disolvente 2 se necesita para eliminar el 99% en tres extracciones?

23.C. ***a*)** Hallar los factores de capacidad del octano y del nonano en la figura 23.7.

***b*)** Hallar el cociente

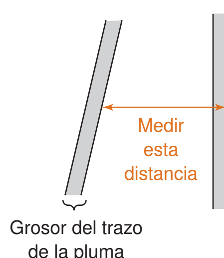
$$\frac{\text{Tiempo que pasa el octano en fase estacionaria}}{\text{Tiempo total que pasa el octano en la columna}}$$

***c*)** Hallar la retención relativa del octano y del nonano.
***d*)** Si el volumen de la fase estacionaria es igual a la mitad del volumen de la fase móvil, hallar el coeficiente de reparto del octano.

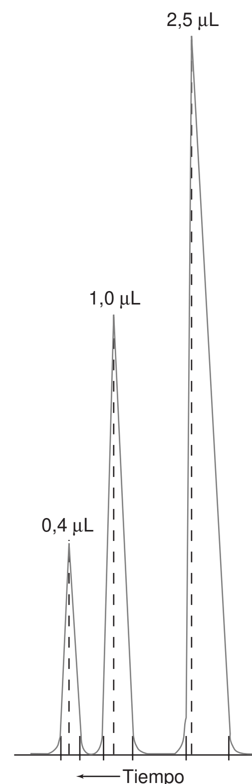


23.D. La figura muestra el cromatograma de una mezcla de tolueno y acetato de etilo.

***a*)** Usando la anchura de cada pico (medida en la base) calcular el número de platos teóricos de la columna. Estimar todas las longitudes con una aproximación de 0,1 mm.
***b*)** A partir de la anchura del pico del tolueno en su base, calcular la anchura esperada a su media altura. Comparar los valores medidos y los calculados. Cuando el grosor del trazo de la pluma es significativo en relación con la longitud que se mide, es importante tener en cuenta el grosor del trazo. Se puede medir desde el extremo de un trazo al extremo correspondiente de otro trazo, como se indica.



23.E. Se obtuvieron los tres cromatogramas de la figura inyectando 2,5, 1,0 y 0,4 μL de acetato de etilo en una misma columna y en las mismas condiciones. Explicar por qué disminuye la asimetría del pico a medida que disminuye el tamaño de muestra.



23.F. La retención relativa de dos compuestos en cromatografía de gases es 1,068 en una columna de una altura de plato 0,520 mm, y el factor de capacidad del compuesto 1 es 5,16.

***a*)** ¿Qué longitud debe tener la columna para separar los compuestos con una resolución de 1,00?
b*)** El tiempo de retención del aire (t_m) en la columna ***a es de 2,00 min. Si el número de platos teóricos es igual para los dos compuestos, hallar los tiempos de retención y las anchuras de los picos.
***c*)** Si la relación entre la fase estacionaria y la fase móvil es 0,30, hallar el coeficiente de reparto del componente 1.

Problemas

Extracción con disolventes

23.1. Si se extrae una sustancia de agua a éter, ¿qué resulta más eficaz, extraer una vez con 300 mL de éter o tres veces con 100 mL?

23.2. Si se desea extraer ácido acético de agua a hexano, ¿qué es más eficaz, ajustar el pH de la fase acuosa a pH 3 ó a pH 8?

23.3. ¿Por qué es difícil extraer con un disolvente orgánico el complejo de aluminio con EDTA, y en cambio es fácil extraer su complejo con 8-hidroxiquinoleína?

23.4. ¿Por qué es más completa la extracción de ion metálico con 8-hidroxiquinoleína a un disolvente orgánico trabajando a pH altos?

23.5. El coeficiente de distribución de la extracción de un complejo metálico entre agua y disolventes orgánicos es $D = [\text{metal total}]_{org}/[\text{metal total}]_{aq}$. Dar razones físicas de por qué aparece β y K_a en el numerador de la ecuación 23.13, y en cambio K_L y $[H^+]_{aq}$ en el denominador.

23.6. Dar una interpretación física de la ecuación 23.6 y 23.7 en términos de las ecuaciones de composición fraccional de un ácido monoprótico explicadas en el apartado 11.5.

23.7. El soluto S tiene un coeficiente de reparto de 4,0 entre el agua (fase 1) y el cloroformo (fase 2) de acuerdo con la ecuación 23.1.

***a*)** Calcular la concentración de S en colorformo si [S(aq)] es 0,020 M.

***b*)** Si el volumen de agua es de 80,0 mL y el volumen de cloroformo 10,0 mL, hallar el cociente (moles de S en cloroformo/ moles de S en agua).

23.8. El soluto del problema anterior inicialmente está disuelto en 80,0 mL de agua. Después se extrae seis veces con porciones de 10,0 mL de cloroformo. Hallar la fracción de soluto que queda en la fase acuosa.

23.9. Se alcanza el equilibrio de la base débil B ($K_b = 1,0 \times 10^{-5}$) entre agua (fase 1) y benceno (fase 2).

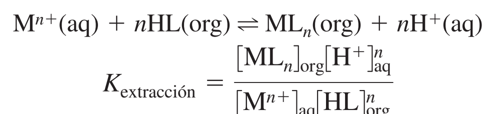
***a*)** Definir el coeficiente de distribución, *D,* de este sistema.

***b*)** Explicar la diferencia entre *D* y el coeficiente de reparto, *K*.

***c*)** Calcular *D* a pH 8,00 si $K = 50,0$.

***d*)** A pH 10 será *D* mayor o menor que a pH 8? Explicar por qué.

23.10. Considerar la extracción de M^{n+} desde fase acuosa a fase orgánica por reacción con el ligando protonado HL:



$$M^{n+}(aq) + nHL(org) \rightleftharpoons ML_n(org) + nH^+(aq)$$

$$K_{\text{extracción}} = \frac{[ML_n]_{org}[H^+]^n_{aq}}{[M^{n+}]_{aq}[HL]^n_{org}}$$

Escribir la ecuación 23.13 en términos de $K_{\text{extracción}}$ y expresar la $K_{\text{extracción}}$ en términos de las constantes que aparecen en la ecuación 23.13. Dar una razón física de por qué todas las constantes aumentan o disminuyen la $K_{\text{extracción}}$.

23.11. El ácido butanoico tiene un coeficiente de reparto 3,0 (favorable al benceno) cuando se distribuye entre agua y benceno. Hallar la concentración formal del ácido butanoico en cada fase cuando se extraen 100 mL de disolución acuosa de ácido butanoico 0,10 M con 25 mL de benceno ***a*)** a pH 4,00 y ***b*)** a pH 10,00.

23.12. Para un valor dado de $[HL]_{org}$ en la ecuación 23.13, ¿en qué intervalo de pH (en cuántas unidades de pH) variará *D* de 0,01 a 100 si $n = 2$?

23.13. En la extracción de Cu^{2+} con ditizona en CCl_4, $K_L = 1,1 \times 10^4$, $K_M = 7 \times 10^4$, $K_a = 3 \times 10^{-5}$, $\beta = 5 \times 10^{22}$, y $n = 2$.

***a*)** Calcular el coeficiente de distribución de extracción de Cu^{2+} 1 mM con ditizona 0,1 mM en CCl_4 a pH 1,0 y pH 4,0.

***b*)** Si se extraen 100 mL de disolución acuosa de Cu^{2+} 0,1 mM con 10 mL ditizona 0,1 mM a pH 1,0, ¿qué fracción de Cu^{2+} permanece en la fase acuosa?

23.14. Considerar la extracción de 100,0 mL de M^{2+}(aq) con 2,0 mL de ditizona 0,1 mM en $CHCl_3$, siendo $K_L = 1,1 \times 10^4$, $K_M = 7 \times 10^4$, $K_a = 3 \times 10^{-5}$, $\beta = 5 \times 10^{18}$, y $n = 2$.

***a*)** Deducir una expresión para la fracción de ion metálico extraído en la fase orgánica, en función del coeficiente de distribución y de los volúmenes de las dos fases.

***b*)** Representar el porcentaje de ion metálico extraído en el intervalo de pH 0 a 5.

Aspectos instrumentales de la cromatografía

23.15. Correlacionar los términos de la primera lista con las características de la segunda.

1. Cromatografía de adsorción
2. Cromatografía de reparto
3. Cromatografía de intercambio iónico
4. Cromatografía de exclusión molecular
5. Cromatografía de afinidad

A. Los iones de la fase móvil se ven atraídos por los contraiones enlazados covalentemente con la fase estacionaria.

B. El soluto de la fase móvil se encuentra atraído por grupos específicos enlazados covalentemente en la fase estacionaria.

C. El soluto se equilibra entre la fase móvil y la superficie de la fase estacionaria.

D. Los solutos se equilibran entre la fase móvil y la película de líquido unida a la fase estacionaria.

E. Los solutos penetran más o menos, según su distinto tamaño, en los huecos de la fase estacionaria. Los solutos mayores se eluyen primero.

23.16. El coeficiente de reparto de un soluto en cromatografía es $K = C_s/C_m$, donde C_s es la concentración en la fase estacionaria y C_m es la concentración en la fase móvil. Explicar por qué cuanto mayor es el coeficiente de reparto más tiempo cuesta eluir a un soluto.

23.17. ***a*)** Escribir el significado del factor de capacidad, k', en términos del tiempo que pasa el soluto en cada fase.

***b*)** Escribir una expresión de k' en términos de la fracción de tiempo que pasa una molécula de soluto en la fase móvil.

***c*)** La *razón de retención* se define en cromatografía como

$$R = \frac{\text{tiempo que tarda el disolvente en atravesar la columna}}{\text{tiempo que tarda un soluto en atravesar la columna}} = \frac{t_m}{t_r}$$

Demostrar que *R* se relaciona con el factor de capacidad mediante la ecuación $R = 1/(k' + 1)$.

23.18. ***a*)** Una columna cromatográfica de longitud 10,3 cm y diámetro interior 4,61 mm está empaquetada con una fase estacionaria que ocupa el 61,0% de su volumen. Si el caudal es de 1,13 mL/min, hallar la velocidad lineal de flujo en cm/min.

***b*)** ¿Cuánto tiempo tarda el disolvente (que es el mismo que tarda un soluto no retenido) en atravesar la columna?

***c*)** Hallar el tiempo de retención de un soluto que tiene un factor de capacidad de 10,0.

23.19. Se tiene una columna tubular abierta de 30,1 m de longitud y 0,530 mm de diámetro interior. Se recubre su pared interior con una capa de fase estacionaria de 3,1 μm de espesor. Un soluto no retenido tarda 2,16 minutos en atravesarla, mientras que un determinado soluto tiene un tiempo de retención de 17,32 min.

a) Hallar la velocidad lineal de flujo y el caudal.

b) Hallar el factor de capacidad del soluto y la fracción de tiempo que pasa en la fase estacionaria.

c) Hallar el coeficiente de reparto, C_s/C_m, de este soluto.

23.20. Un procedimiento cromatográfico separa 4,0 mg de una mezcla desconocida en una columna de 40 cm de longitud y 0,856 cm de diámetro.

a) ¿Qué tamaño debe tener la columna para separar 100 mg de la misma mezcla?

b) Si el caudal es de 0,22 mL/min en la columna pequeña, ¿qué caudal se debe usar en la columna grande?

c) Si la fase móvil ocupa el 35% del volumen de la columna, calcular la velocidad lineal de flujo en la columna pequeña y en la columna grande.

23.21. El disolvente tarda 3,0 min en atravesar una cierta columna, y un soluto tiene un tiempo de retención de 9,0.

a) Calcular el factor de capacidad, k'.

b) ¿Qué fracción de tiempo pasa el soluto en la fase móvil dentro de la columna?

c) El volumen de la fase estacionaria es un décimo del volumen de la fase móvil que hay en la columna ($V_s = 0{,}10\ V_m$). Hallar el coeficiente de reparto de este sistema, K.

23.22. El disolvente ocupa el 15% del volumen de una columna cromatográfica, cuyo diámetro interior es 3,0 mm. Si el caudal es de 0,2 mL/min, hallar la velocidad lineal de flujo.

23.23. Considerar una columna cromatográfica cuyo $V_s = V_m/5$. Hallar el factor de capacidad si $K = 3$, y si $K = 30$.

23.24. El volumen de retención de un soluto es 76,2 mL en una columna, de $V_m = 16{,}6$ mL y $V_s = 12{,}7$ mL. Calcular el coeficiente de reparto y el factor de capacidad de dicho soluto.

23.25. Una columna tubular abierta tiene un diámetro de 207 μm y un espesor de fase estacionaria sobre la pared interior de 0,50 μm. Un soluto no retenido la atraviesa en 63 s, y un soluto determinado tarda 433 s en atravesarla. Hallar el coeficiente de reparto de este soluto y la fracción de tiempo que pasa en la fase estacionaria.

23.26. Los compuestos isotópicos de la figura 23.14 se separan por paso repetido a través de un par de columnas. Cada ciclo de la figura representa un paso a través de una longitud total $L = 50$ cm que contiene N platos teóricos. En esta separación, $k'_2 \approx k'_m = 1{,}43$ y $\alpha = 1{,}03$ de la ecuación 23.30.

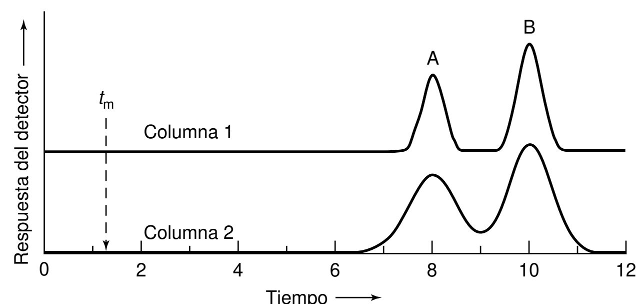
a) La resolución observada después de 10 ciclos es 1,60. Calcular el número de platos teóricos, N, que hay en la longitud de la columna L. La mezcla pasó a través de una longitud $10L$ en los 10 ciclos.

b) Hallar la altura de plato en micras.

c) Predecir la resolución esperada después de sólo dos ciclos. El valor observado es 0,71.

Eficacia y ensanchamiento de banda

23.27. Se obtuvieron los dos cromatogramas que se muestran de los compuestos A y B, usando el mismo caudal y dos columnas de igual longitud.



a) ¿Qué columna tiene más platos teóricos?

b) ¿Qué columna tiene mayor altura de plato?

c) ¿Qué columna da mayor resolución?

d) ¿Qué columna da mayor retención relativa?

e) ¿Qué compuesto tiene mayor factor de capacidad?

f) ¿Qué compuesto tiene mayor coeficiente de reparto?

23.28. ¿Por qué la altura de plato depende de la velocidad lineal de flujo y no del caudal?

23.29. ¿Qué columna es más eficaz, la de altura de plato ***a***) 0,1 mm, o ***b***) la de 1 mm?

23.30. ¿Por qué la difusión longitudinal es un problema más serio en cromatografía de gases que en cromatografía de líquidos?

23.31. ¿Por qué el caudal óptimo de una columna cromatográfica aumenta al disminuir el tamaño de las partículas de la fase estacionaria?

23.32. ¿Cuál es el caudal óptimo para la mejor separación de solutos en la figura 23.15?

23.33. Explicar por qué la silanización reduce las colas de los picos cromatográficos.

23.34. Explicar por qué las isotermas no lineales de reparto conducen a bandas no gaussianas. Dibujar la forma de la banda producida por una columna sobrecargada y una columna con cola.

23.35. Se optimizó la separación de 2,5 mg de una mezcla desconocida en una columna de longitud L y diámetro d. Explicar por qué no se podría conseguir la misma resolución con 5 mg en una columna de $2L$ y de diámetro d.

23.36. Se coloca una zona infinitamente estrecha de soluto en el centro de una columna al tiempo $t = 0$. Después de un tiempo de difusión t_1, la desviación estándar de la banda gaussiana es 1,0 mm. Después de 20 minutos más, a un tiempo t_2, la desviación estándar es de 2,0 mm. ¿Cuál será la anchura de banda después de otros 20 minutos, al tiempo t_3?

23.37. Un cromatograma ideal tiene una banda gaussiana con un $t_r = 9{,}0$ min y $w_{1/2} = 2{,}0$ min.

a) ¿Cuántos platos teóricos existen?

b) Hallar la altura de un plato teórico si la longitud de la columna es de 10 cm.

23.38. El cromatograma asimétrico de la figura 23.13 tiene un tiempo de retención de 15 cm en el papel del registrador, y los valores de *A* y *B* son 3,0 y 1,0, respectivamente. Hallar el número de platos teóricos.

23.39. Dos picos cromatográficos, que tienen una anchura de 6 min, se eluyen a 24 y 29 min. ¿Qué diagrama de la figura 23.10 corresponde mejor a este cromatograma?

23.40. Se eluye de una columna de cromatografía una banda que tiene una anchura de 4,0 mL y un volumen de retención de 49,0 mL. ¿Qué anchura sería de esperar de una banda que tiene un volumen de retención de 127 mL? Suponer que sólo se da ensanchamiento dentro de la columna.

23.41. Una banda eluída de una columna a un caudal de 0,66 mL/min tiene una anchura a media altura de 39,6 s. La muestra se había aplicado formando una zona muy estrecha de un volumen de 0,40 mL y el volumen del detector es 0,25 mL. Hallar las varianzas introducidas en la inyección y en la detección. ¿Cuál sería la anchura a media altura si sólo ocurriese ensanchamiento en la columna?

23.42. Se separan en una columna, de $V_m/V_s = 3,0$, dos compuestos, con coeficientes de reparto de 0,15 y 0,18. Calcular el número de platos teóricos que se necesitan para alcanzar una resolución de 1,5.

23.43. Escribir la relación entre α, k'_1, y k'_2 de dos picos cromatográficos. Calcular el número de platos teóricos necesarios para conseguir una resolución de 1,0, si

a) $\alpha = 1,05$ y $k'_2 = 5,00$

b) $\alpha = 1,10$ y $k'_2 = 5,00$

c) $\alpha = 1,05$ y $k'_2 = 10,00$

d) ¿Cómo se puede aumentar N, α, y k'_2 en un análisis cromatográfico?

23.44. Considerar los picos del pentafluobenceno y del benceno en el cromatograma de la figura. El tiempo de elución de un soluto no retenido es 1,06 min. La columna tubular abierta tiene una longitud de 30,0 m y un diámetro interior de 0,530 mm, y posee una fase estacionaria de 3,0 μm de espesor en su pared interior.

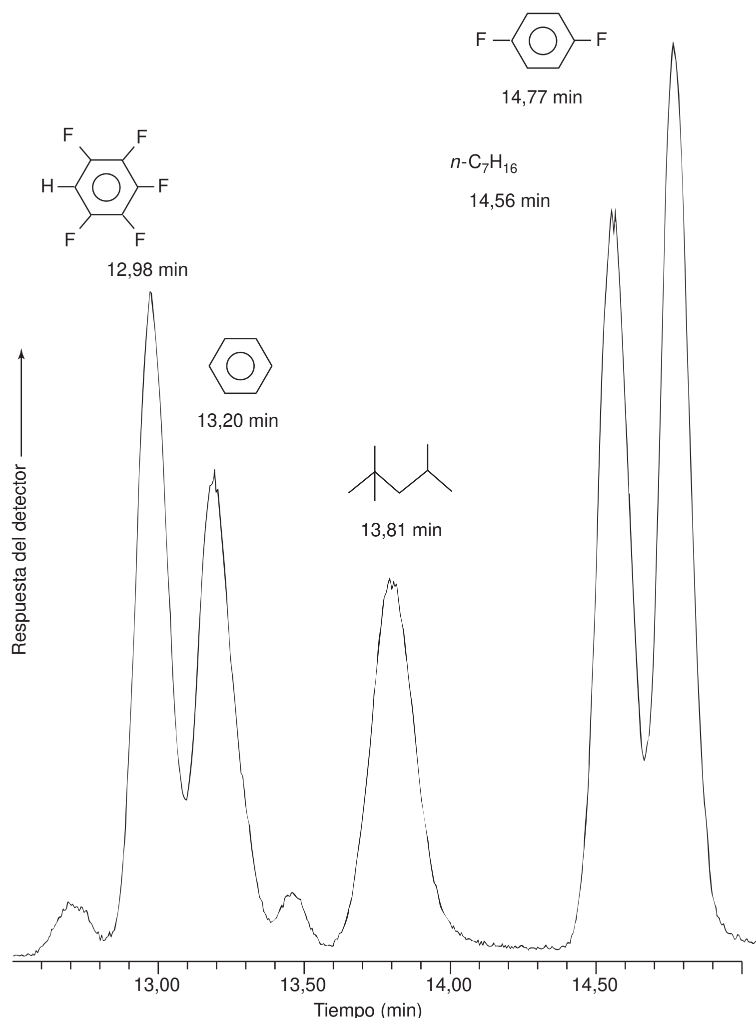


Figura del problema 23.44.

a) Hallar los tiempos de retención ajustados y los factores de capacidad de los dos compuestos.
b) Hallar la retención relativa.
c) Midiendo $w_{1/2}$ en el cromatograma, hallar el número de platos (N_1 y N_2) y la altura de plato correspondientes a estos compuestos.
d) Midiendo la anchura (w) en la base, hallar el número de platos para estos dos compuestos.
e) A partir de la respuesta dada en ***d***, hallar la resolución entre los dos picos.
f) Usando el número de platos ($N = \sqrt{N_1 N_2}$) con los valores hallados en ***d***, la retención relativa, y los factores de capacidad, calcular cuál sería la resolución y compararla con la resolución medida en ***e***.

23.45. Se coloca en un tubo de agua de 5,00 cm de diámetro una capa de espesor despreciable que contiene 10,0 nmol de metanol ($D = 1,6 \times 10^{-9}$ m^2/s), y se deja que se extienda por difusión. Usando la ecuación 23.25, trazar un gráfico que represente el perfil gaussiano de concentración de la zona de metanol, después de 1,00, 10,0 y 100 min. Trazar un segundo gráfico para una misma experiencia con el enzima ribonucleasa ($D = 0,12 \times 10^{-9}$ m^2/s).

23.46. Una columna cromatográfica tubular abierta está recubierta de una capa de fase estacionaria de 0,25 μm de espesor. El coeficiente de difusión de un compuesto, que tiene un factor de capacidad $k' = 10$, vale $D_m = 1,0 \times 10^{-5}$ m^2/s en la fase gaseosa y $D_s = 1,0 \times 10^{-9}$ m^2/s en la fase estacionaria. Suponiendo que las únicas causas de ensanchamiento son la difusión longitudinal y el tiempo finito, trazar un gráfico que represente la altura de plato a partir de estos dos mecanismos, y la altura total de plato en función de la velocidad lineal de flujo (desde 2 cm/s a 1 m/s). A continuación, cambiar el espesor de la fase estacionaria a 2 μm, y repetir los cálculos. Explicar la diferencia entre los dos resultados.

23.47. Considerar dos picos cromatográficos gaussianos de áreas relativas 4:1. Construir una serie de gráficos para mostrar el solapamienmto de picos si la resolución es 0,5, 1 ó 2.

Prácticas de laboratorio

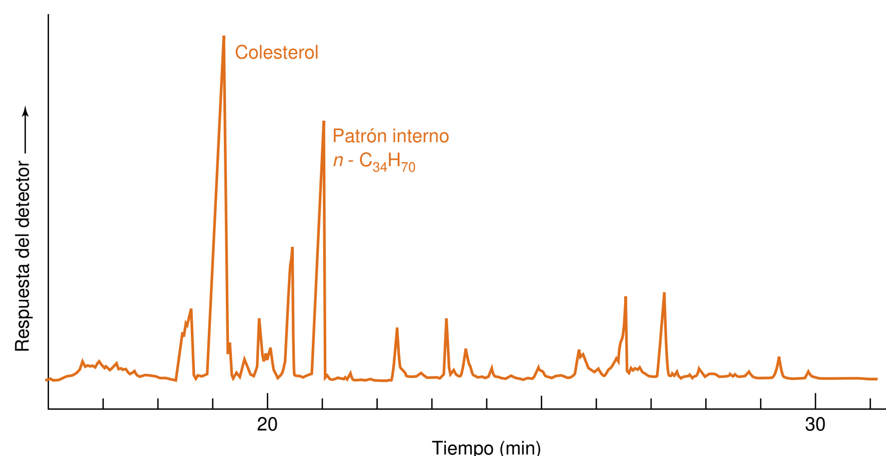
J. Hein y M. Jeannot, «Drug Distribution: A Guided-Inquiry Laboratory Experiment in Coupled Homogeneous and Heterogeneous Equilibria», *J. Chem. Ed.*, **2001**, *78*, 224.

D. M. Downey, D. D. Farnsworth y P. G. Lee, «Growth and Decay: An Experiment Demonstrating Radioactivity Relationships and Chelate Solvent Extraction Separations», *J. Chem. Ed.*, **1984**, *61*, 259.

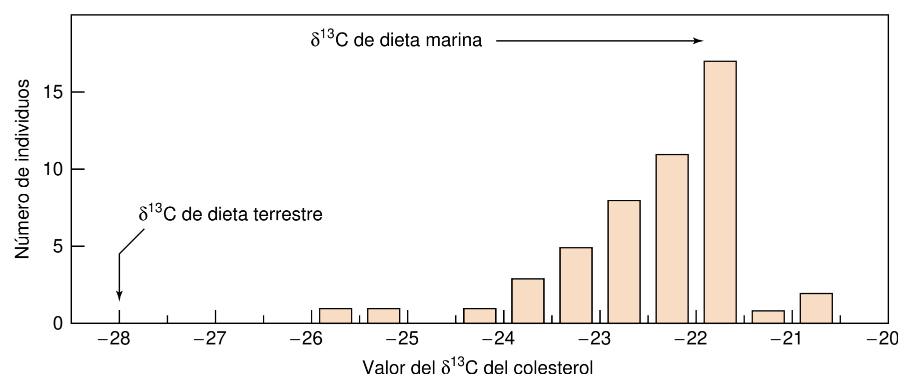
Cromatografía de gases

24

¿Qué comían en el año 1000?



Cromatograma de gases de colesterol y otros lípidos, extraídos de huesos y derivatizados con grupos trimetilsililo ($(CH_3)_3Si—$), para aumentar la volatilidad con fines cromatográficos. Los huesos contienen 2-50 µg de colesterol por gramo de hueso seco. [Tomado de A. W. STOTT y R. P. EVERSHED, «δ^{13}C Analysis of Cholesterol Preserved in Archaeological Bones and Teeth», *Anal. Chem.*, **1996**, *68*, 4402.]



Contenido de ^{13}C en huesos de 50 individuos que vivieron en Barton-on-Humber, ciudad de la costa de Gran Bretaña, durante los años 500–1800 después de Cristo. δ^{13}C es la desviación de la relación atómica $^{13}C/^{12}C$ respecto a la de un material de referencia, medida en partes por mil. [Datos tomados de A. W. STOTT y R. P. EVERSHED, «δ^{13}C Analysis of Cholesterol Preserved in Archaeological Bones and Teeth», *Anal. Chem.*, **1996**, *68*, 4402.]

El contenido de ^{13}C del colesterol conservado en huesos antiguos suministra información sobre la dieta de poblaciones humanas que vivieron hace mucho tiempo. Aproximadamente el 1,1% del carbono natural es ^{13}C, y el 98,9% ^{12}C. Los diferentes tipos de plantas y animales tienen relaciones $^{13}C/^{12}C$ constantes, pero algo distintas, que reflejan sus características rutas biosintéticas.

Para saber si los habitantes de la antigua ciudad costera británica Barton-on-Humber se alimentaban preferentemente de plantas o pescado, se extrajo el colesterol de los huesos de 50 individuos con un disolvente orgánico, se lo aisló por cromatografía, y después de convertirlo en CO_2 por combustión, se determinó la relación $^{13}C/^{12}C$ por espectrometría de masas. Las relaciones $^{13}C/^{12}C$ observadas difieren de la de un material de referencia en alrededor de −21 a −24 partes por mil. Una dieta a base de plantas locales da un valor de δ^{13}C (definido en el recuadro 23.3) del colesterol de −28 partes por mil. Valores más positivos que −28 partes por mil son indicativos de una dieta marina. Se ve, pues, que la mayoría de la población se alimentaba a base de productos procedentes del mar.

En el capítulo anterior se vieron los fundamentos para entender las separaciones cromatográficas. Este capítulo y el siguiente explican los detalles prácticos específicos de algunos métodos y su instrumentación. Lo que se pretende es explicar cómo funcionan los métodos cromatográficos y cuáles son los parámetros importantes que se pueden controlar para obtener los mejores resultados.

24.1 El proceso de separación en cromatografía de gases

En **cromatografía de gases**,[1] se hace pasar el analito en forma gaseosa a través de la columna, arrastrado por una fase móvil gaseosa, llamada **gas portador**. En *cromatografía gas-líquido de reparto*, la fase estacionaria es un líquido no volatil que recubre la pared interior de una columna o un soporte sólido (figura 23.6, parte superior derecha). En la *cromatografía gas-sólido de adsorción,* el analito se adsorbe directamente sobre las partículas sólidas de la fase estacionaria (figura 23.6, parte superior izquierda).[2]

Cromatografía de gases:
fase móvil: gas (normalmente He, N_2 o H_2)
fase estacionaria: normalmente un líquido no volátil, pero también puede ser un sólido.
analito: gas o líquido volátil.

En la figura 24.1 se muestra un diagrama esquemático de un *cromatógrafo de gases*. La muestra de un líquido volátil o de un gas se inyecta a través de un **septo** (diafragma de silicona), en un inyector caliente, en cuyo interior se evapora rápidamente. El vapor es arrastrado a través de la columna por el gas portador, que puede ser He, N_2 o H_2, y los analitos después de separados llegan al detector, cuya respuesta aparece en la pantalla de un ordenador o en un registrador. La columna debe estar lo suficientemente caliente para que los analitos alcancen una presión de vapor adecuada y eluyan en un tiempo razonable. El detector se mantiene a una temperatura más elevada que la columna, de forma que los analitos se encuentren en forma gaseosa.

La elección del gas portador depende del detector, y de la eficacia y rapidez de separación deseadas.

Columnas tubulares abiertas

En la inmensa mayoría de los análisis se utilizan **columnas tubulares abiertas**, largas y estrechas (figura 24.2), fabricadas de sílice fundida (SiO_2) y recubiertas de poliimida (un plástico capaz de resistir 350 °C), como soporte y como protección contra la humedad atmosférica.[3] Los diámetros interiores típicos son entre 0,1 y 0,53 mm, y las longitudes típicas, de 15 a 100 m. Las columnas estrechas dan mayores resoluciones que las columnas anchas, pero requieren una presión de trabajo mayor y tienen menos capacidad de muestra. Como se explicó en el apartado 23.5, las columnas tubulares abiertas son de mayor resolución, permiten mayor rapidez de análisis, y mayor sensibilidad que las columnas empaquetadas (figura 24.3), aunque tienen menor capacidad de muestra. Las columnas tubulares abiertas estrechas tienen mayor resolución que las tubulares más anchas, pero necesitan mayor presión para poder funcionar, y tienen menor capacidad de muestra. Se pueden comparar los picos anchos de una columna empaquetada de la figura 24.3 con los picos estrechos de una columna tubular abierta de la figura 24.4.

Comparadas con las columnas empaquetadas, las columnas tubulares abiertas se caracterizan por

1. mayor resolución
2. más rapidez de análisis
3. mayor sensibilidad
4. menor capacidad de muestra

Las columnas de *pared recubierta,* como se muestra en la figura 24.2c, se caracterizan por estar recubiertas en su interior por una película de fase estacionaria líquida de un gro-

Columna tubular abierta de pared recubierta (WCOT): La fase estacionaria líquida recubre el interior de la columna.

Columnas tubulares abiertas recubiertas de soporte (SCOT): La fase estacionaria líquida recubre a un soporte sólido, que se encuentra unido a la pared interior de la columna.

Columna tubular abierta de capa porosa (PLOT): la pared interior está recubierta de una fase estacionaria sólida.

Al disminuir el grosor de la fase estacionaria:

1. disminuye la altura de plato
2. disminuye el tiempo de retención
3. disminuye la cantidad de analito que se puede analizar

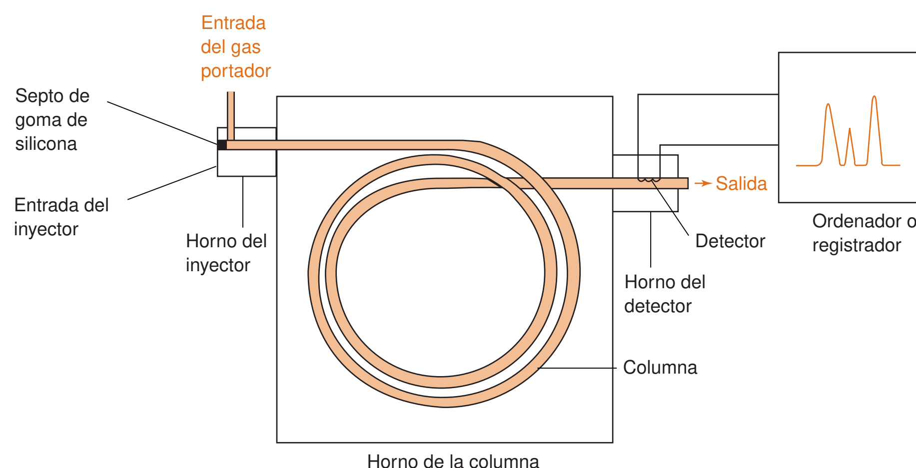


Figura 24.1 Diagrama esquemático de un cromatógrafo de gases.

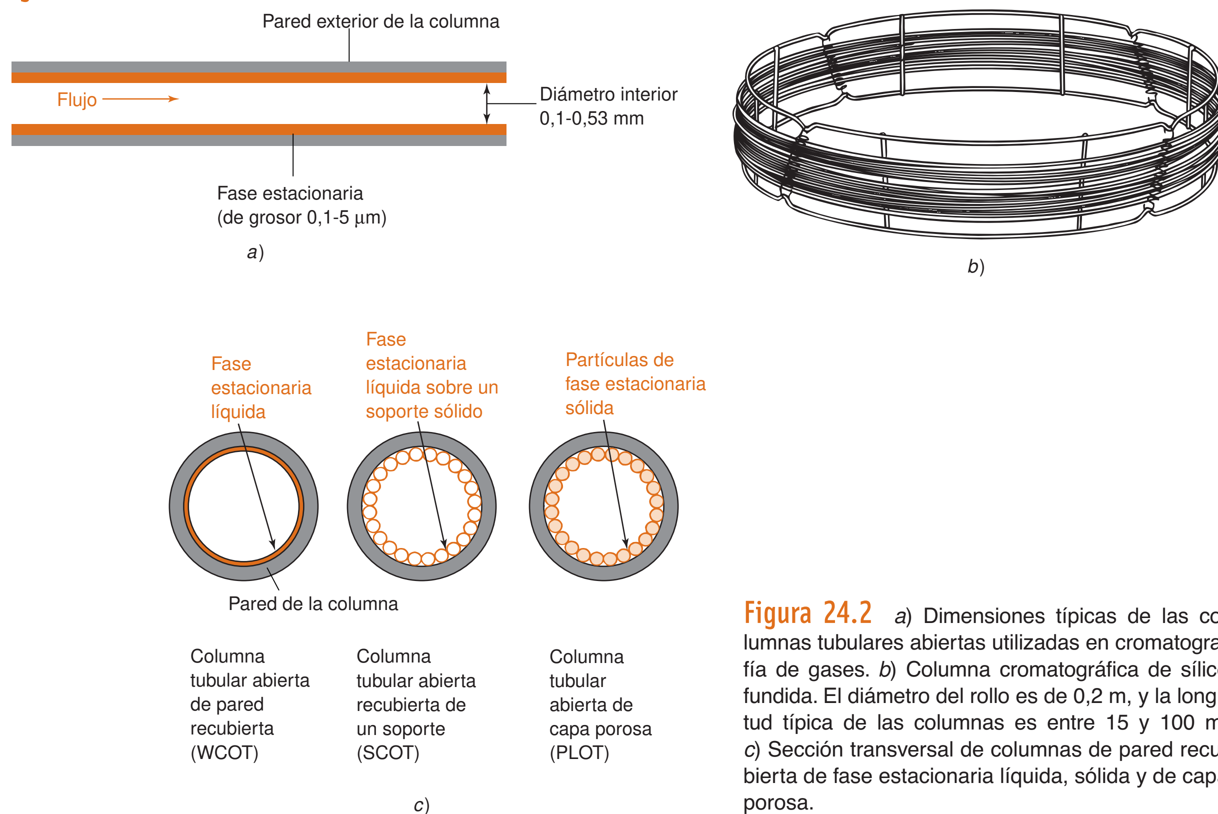


Figura 24.2 *a*) Dimensiones típicas de las columnas tubulares abiertas utilizadas en cromatografía de gases. *b*) Columna cromatográfica de sílice fundida. El diámetro del rollo es de 0,2 m, y la longitud típica de las columnas es entre 15 y 100 m. *c*) Sección transversal de columnas de pared recubierta de fase estacionaria líquida, sólida y de capa porosa.

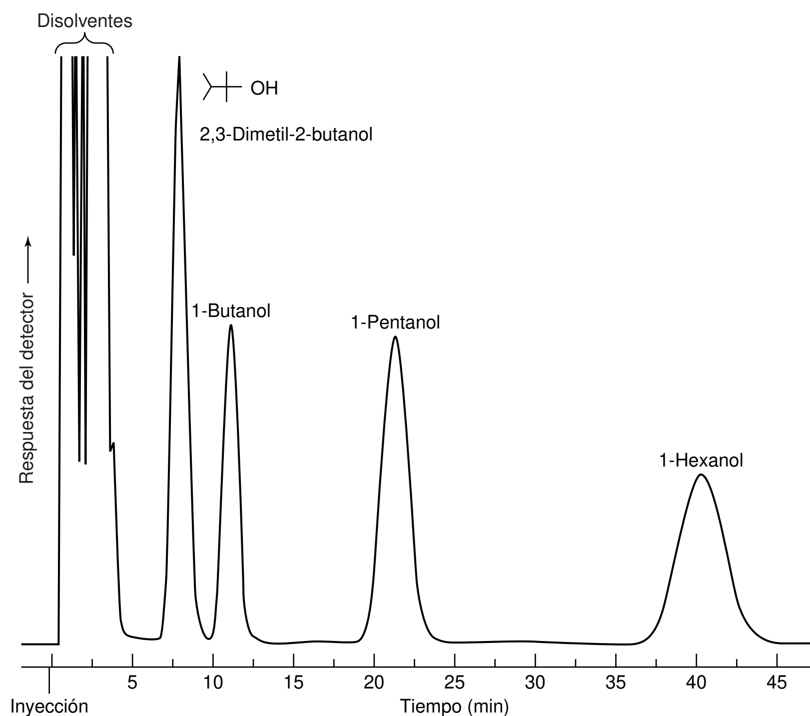


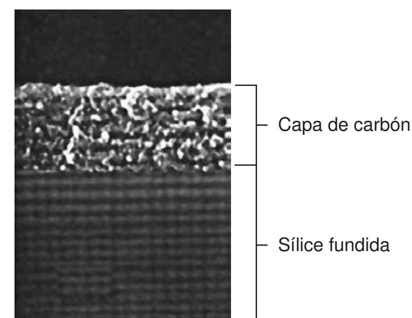
Figura 24.3 Cromatograma de una mezcla de alcoholes a 40 °C usando una columna empaquetada (de 2 mm de diámetro interior × 76 cm de longitud), que contiene un 20% de Carbowax 20 M sobre un soporte Gas-Chrom R, y un detector de ionización de llama. [Con autorización de Norman Pearson.]

sor de 0,1 a 0,5 μm. Al disminuir el grosor de la fase estacionaria aumenta la resolución, disminuye el tiempo de retención, y también disminuye la capacidad de carga. El diseño de columna *recubierta de soporte* consta de partículas sólidas adheridas a la pared interior, que están recubiertas de la fase estacionaria líquida. En el diseño de *capa porosa*, de la figura 24.4, las partículas sólidas *son* la fase estacionaria. Como tienen mayor área superficial, las columnas recubiertas de soporte pueden procesar muestras mayores que las columnas de pared recubierta. La eficacia de las columnas recubiertas de soporte es intermedia entre las de pared recubierta y las empaquetadas.

La elección de la fase estacionaria líquida (tabla 24.1) se basa en la regla «lo semejante disuelve a lo semejante». Las columnas no polares son las más indicadas para solutos no polares, como los que aparecen en la tabla 24.2. Las columnas de polaridad intermedia son las mejores para solutos de polaridad intermedia, y las muy polares, para solutos muy polares. A medida que la columna envejece, la fase estacionaria se altera, dejando al descubierto grupos silanol (Si—O—H), y aumentando las *colas* (figura 23.20). El contacto con el oxígeno a altas temperaturas también degrada la columna. Para reducir la tendencia a efluir que tiene la fase estacionaria a elevadas temperaturas, se puede modificar la superficie de la sílice, mediante enlaces covalentes con determinados reactivos o consigo misma, en cuyo caso se habla de fase estacionaria *enlazada* o *entrelazada*, respectivamente. El recuadro 24.1 describe fases enlazadas *quirales* (ópticamente activas), que se utilizan para separar isómeros ópticos.

Tabla 24.1 **Fases estacionarias de uso frecuente en cromatografía de gases capilar**

Estructura	Polaridad		Intervalo de temperatura (°C)
(Difenil)$_x$(dimetil)$_{1-x}$ polisiloxano	$x = 0$	No polar	−60°−320°
	$x = 0{,}05$	No polar	−60°−320°
	$x = 0{,}35$	Polaridad intermedia	0°−300°
	$x = 0{,}65$	Polaridad intermedia	50°−370°
(Cianopropilfenil)$_{0,14}$ (dimetil)$_{0,86}$ polisiloxano	Polaridad intermedia		−20°−280°
$-[CH_2CH_2-O]_n-$ Carbowax (poli(etilenglicol))	Muy polar		40°−250°
(Biscianopropil)$_{0,9}$ (cianopropilfenil)$_{0,1}$ polisiloxano	Muy polar		0°–275°



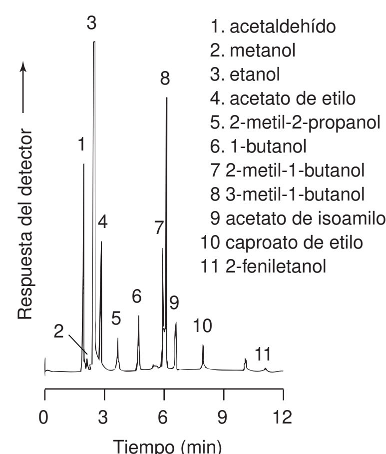


Figura 24.4 *a*) Fase estacionaria de carbón poroso (de 0,2 μm de espesor) adherida sobre la pared interior de una columna tubular abierta de sílice fundida. *b*) Cromatograma de los vapores que se encuentran en el espacio de cabeza de una lata de cerveza, obtenido con una columna de carbón poroso de 0,25 mm de diámetro × 30 m de longitud, trabajando a 30 °C durante 2 min y calentada a continuación hasta 160 °C con una rampa de 20 °C/min. [Con autorización de Alltech Associates, State College, PA.]

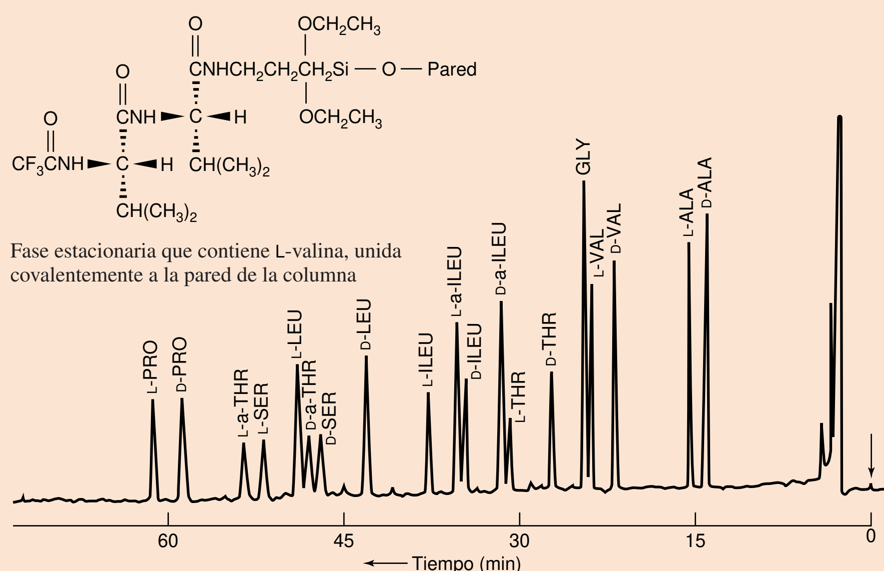
Tabla 24.2 Polaridad de solutos

No polares	De polaridad intermedia débil
Hidrocarburos saturados	Éteres
Hidrocarburos olefínicos	Cetonas
Hidrocarburos aromáticos	Aldehídos
Halocarburos	Ésteres
Mercaptanos	Aminas terciarias
Sulfuros	Nitrocompuestos (sin átomos α–H)
CS_2	Nitrilos (sin átomos α)
Polaridad intermedia fuerte	**Muy polares**
Alcoholes	Polihidroxialcoholes
Ácidos carboxílicos	Aminoalcoholes
Fenoles	Hidroxiácidos
Aminas primarias y secundarias	Ácidos polipróticos
Oximas	Polifenoles
Nitrocompuestos (con átomos α–H)	
Nitrilos (con átomos α–H)	

FUENTE: Adaptado de H. M. McNair y E. J. Bonelli, *Basic Gas Chromatography* (Palo Alto, CA: Varian Instrument Division, 1968).

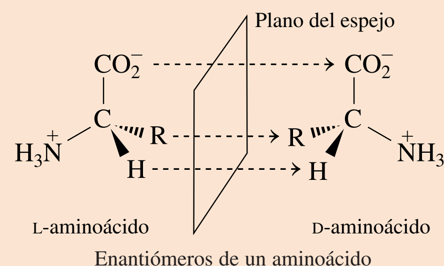
Recuadro 24.1 Fases quirales para la separación de isómeros ópticos

La cromatografía de gases o de líquidos con fase estacionaria *quiral* (ópticamente activa) separa rápidamente *enantiómeros*, que son las imágenes especulares no superponibles de un mismo compuesto. Existen pocas formas de separar enantiómeros. Por ejemplo, una fase estacionaria basada en el aminoácido quiral L-valina puede separar enantiómeros volátiles derivados de aminoácidos. Todos los aminoácidos naturales son enantiómeros L. Midiendo la fracción de aminoácidos que se han transformado lentamente en enantiómeros D en un fósil, es posible estimar la edad de los fósiles hasta de una edad de 500 millones de años.[4,5]

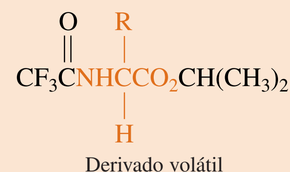


Fase estacionaria que contiene L-valina, unida covalentemente a la pared de la columna

Separación de aminoácidos enantiómeros, a 110 °C, en una columna tubular abierta de 0,30 mm (diámetro interior) × 39 m, de 105 platos teóricos. [Tomado de W. A. Koenig y G. J. Nicholson, «Glass Capillaries for Fast Gas Chromatographic Separation of Amino Acid Enantiomers», *Anal. Chem.*, **1975**, *47*, 951.] Los aminoácidos no son suficientemente volátiles para poder ser determinados directamente por cromatografía de gases, por eso se transforman en los ésteres de *N*-trifluoroacetil-isopropilo, que son más volátiles:



Enantiómeros de un aminoácido



Derivado volátil

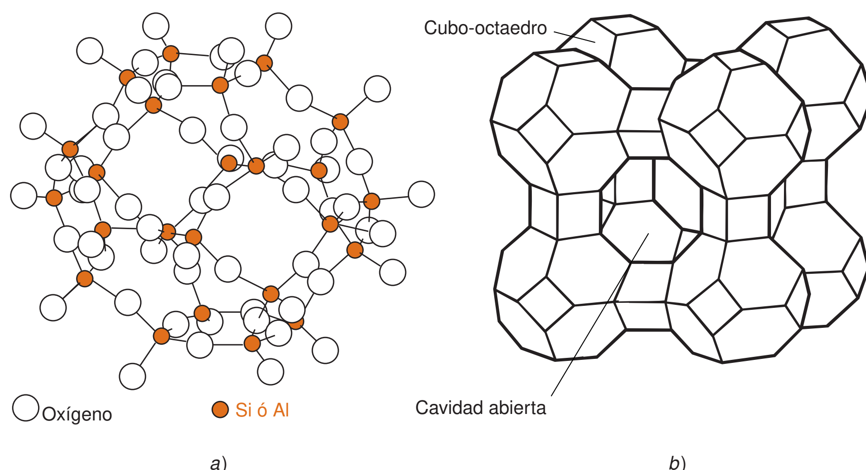
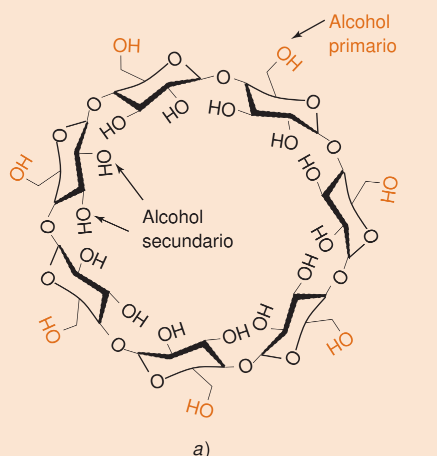
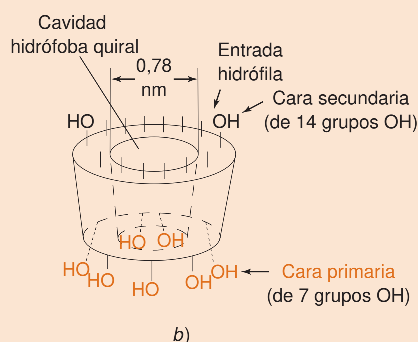


Figura 24.5 Estructura de un tamiz molecular de zeolita, $Na_{12}(Al_{12}Si_{12}O_{48})\cdot 27H_2O$. *a*) Red de aluminosilicato de un cubo-octaedro de una clase de minerales llamados zeolitas. *b*) Interconexión de ocho cubo-octaedros que forman una cavidad en cuyo interior pueden alojarse pequeñas moléculas.

Entre los sólidos utilizados en columnas tubulares abiertas de capa porosa, la alúmina (Al_2O_3) es una fase estacionaria que se utiliza para separar hidrocarburos en cromatografía de adsorción sólido-gas. Los **tamices moleculares** (figura 24.5) son materiales inorgánicos o polímeros orgánicos provistos de grandes cavidades, donde pueden penetrar moléculas pequeñas y ser retenidas parcialmente.[9] De este modo, moléculas como H_2, O_2, N_2, CO_2 y CH_4 se pueden separar unas de otras. Los gases se secan al hacerlos pasar a través de trampas que contienen tamices moleculares, porque éstos retienen fuertemente al agua. Los tamices inorgánicos se pueden regenerar (liberar de agua) calentándolos a 300 °C a vacío o bajo corriente de N_2.

Un tipo versátil de fase estacionaria quiral para cromatografía de gases o de líquidos son las *ciclodextrinas*, que forman parte del ciclo natural de azúcares.[6]





Las β-ciclodextrinas tienen una cavidad quiral hidrófoba con una apertura de 0,78 nm de diámetro. Para separar enantiómeros, las ciclodextrinas se enlazan con la fase estacionaria. Los hidroxilos se pueden bloquear con grupos como pentilo ($—C_5H_{11}$) o trifluoroacetilo ([$—C(=O)CF_3$]) para disminuir la polaridad de las caras.[7] Cada enantiómero de un analito quiral tiene diferente afinidad por la cavidad interior de la ciclodextrina. Por tanto, los dos enantiómeros se separan a medida que pasan por la columna cromatográfica. Medicamentos hidrófobos que son insolubles en agua forman complejos estables dentro de las ciclodextrinas, cuyo exterior es hidrófilo. Basándose en eso, se está investigando cómo usar ciclodextrinas en formulaciones para suministrar medicamentos a los pacientes.[8]

a) Estructura de una β-ciclodextrina, un azúcar cíclico formado por siete moléculas de glucosa. (La α-ciclodextrina contiene seis monómeros y la γ-ciclodextrina, ocho.) *b*) Los grupos hidroxilo primarios están en una cara, y los secundarios en la otra.

Columnas empaquetadas

Las **columnas empaquetadas** contienen un soporte sólido de partículas finas recubiertas de una fase estacionaria líquida no volátil, o el sólido mismo es la fase estacionaria. A pesar de su menor eficacia, las columnas empaquetadas son útiles para separaciones preparativas, en las que se precisa una gran cantidad de fase estacionaria, o para separar gases que no son muy retenidos. Las columnas, de ordinario, son de acero inoxidable, níquel o vidrio, y sus dimensiones típicas son 3–4 mm de diámetro y 1–5 m de longitud. El soporte sólido, frecuentemente, son tierras de diatomeas - esqueletos silíceos de algas - que se *silanizan* (reacción 23.36), para reducir enlaces con compuestos polares, por puentes de hidrógeno. En el caso de solutos que se unen con mayor fuerza, un soporte útil es el teflón, cuyo uso está limitado a temperaturas < 200 °C.

El teflón es un polímero químicamente inerte, que tiene la estructura $—CF_2—CF_2—CF_2—CF_2—$.

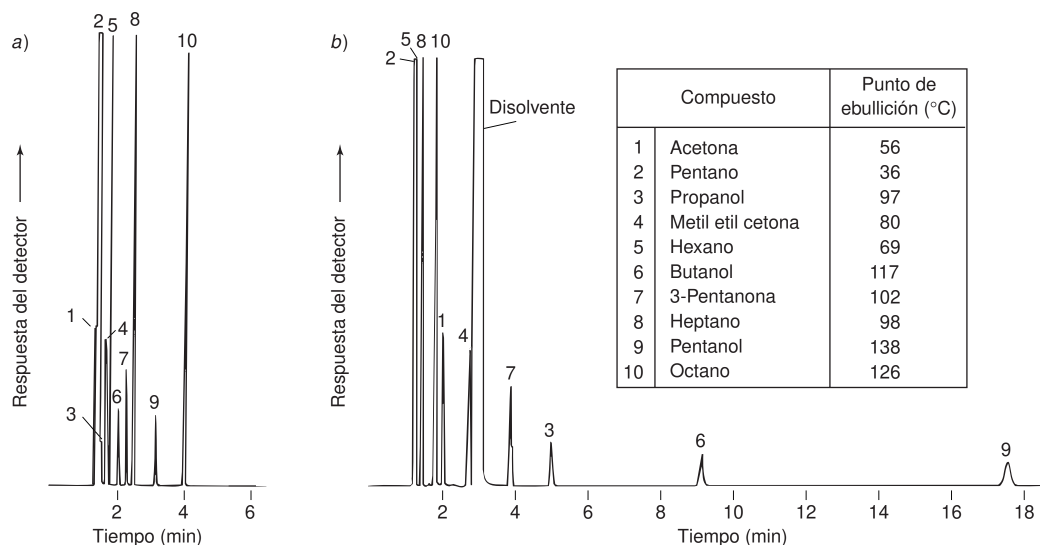
En las columnas empaquetadas, debido a la uniformidad del tamaño de partículas, disminuye el término de caminos múltiples de la ecuación de van Deemter (23.33), reduciendo así la altura de plato y aumentando la resolución. Si las partículas son pequeñas, el soluto alcanza rápidamente el equilibrio, y por consiguiente se mejora la eficacia de la columna. Sin embargo, al disminuir el tamaño de partícula, también disminuye el espacio entre las partículas y se requiere más presión para forzar el paso de la fase móvil por la columna. El tamaño de las partículas se expresa en micrómetros o en *número de mallas,* que indica las dimensiones de malla a través de las cuales pasan y dejan de pasar las partículas (tabla 28.2). Una partícula de 100/200 mallas pasa por un tamiz de 100 mallas, pero no a través de uno de 200 mallas. Se define una malla como el número de aberturas del tamiz por unidad de longitud.

El índice de retención

La figura 24.6 ilustra cómo varían los tiempos relativos de retención de los solutos polares y no polares a medida que varía la polaridad de la fase estacionaria. En la figura 24.6a aparecen 10 compuestos que se eluyen de una fase estacionaria no polar casi en orden creciente de sus puntos de ebullición. El determinante principal de la retención en esta columna es la volatilidad de los compuestos. En la figura 24.6b se ve cómo una fase estacionaria muy polar retiene los solutos polares. Los últimos que se eluyen son los tres alcoholes, que siguen a las tres cetonas, y éstas a su vez a los cuatro alcanos. Probablemente la fuerza determinante de la retención son los enlaces por puentes de hidrógeno con la fase estacionaria. La segunda fuerza en intensidad son las interacciones de dipolo con las cetonas.

El índice de retención relaciona el tiempo de retención de un soluto con los tiempos de retención de los alcanos lineales.

El **índice de retención** de Kovats (I) de un alcano lineal es igual a 100 veces su número de carbonos. Para el octano, $I = 800$; y para el nonano, $I = 900$. Un compuesto



	Compuesto	Punto de ebullición (°C)
1	Acetona	56
2	Pentano	36
3	Propanol	97
4	Metil etil cetona	80
5	Hexano	69
6	Butanol	117
7	3-Pentanona	102
8	Heptano	98
9	Pentanol	138
10	Octano	126

Figura 24.6 Separación de 10 compuestos en columna tubular abierta de 0,32 mm de diámetro y 30 m de longitud, a 70 °C, con fase estacionaria de 1 mm de espesor *a*) no polar de poli(dimetilsiloxano) y *b*) muy polar de poli(etilenglicol). [Con autorización de Restek Co., Bellefonte, PA.]

Tabla 24.3 Índices de retención de varios compuestos en diversas fases estacionarias

Fase	Índice de retención[a] Benceno p.e. 80 °C	Butanol p.e. 117 °C	2-Pentanona p.e. 102 °C	1-Nitropropano p.e. 132 °C	Piridina p.e. 116 °C
Poli(dimetilsiloxano)	657	648	670	708	737
$(Difenil)_{0,05}(dimetil)_{0,95}$-polisiloxano	672	664	691	745	761
$(Difenil)_{0,35}(dimetil)_{0,65}$-polisiloxano	754	717	777	871	879
$(Cianopropilfenil)_{0,14}$-$(dimetil)_{0,86}$polisiloxano	726	773	784	880	852
$(Difenil)_{0,65}(dimetil)_{0,35}$-polisiloxano	797	779	824	941	943
Poli(etilenglicol)	956	1 142	987	1 217	1 185
$(Biscianopropil)_{0,9}$-$(cianopropilfenil)_{0,1}$-polisiloxano	1 061	1 232	1 174	1 409	1 331

a. Como referencia, los puntos de ebullición de varios alcanos son: hexano, 69 °C; heptano, 98 °C; octano, 126 °C; nonano, 151 °C; decano, 174 °C; undecano, 198 °C. Los índices de retención de los alcanos de cadena lineal son valores fijos y no varían con la fase estacionaria: hexano 600; heptano, 700; octano, 800; nonano, 900; decano, 1000; undecano, 1100.

FUENTE: Restek *Chromatography Products Catalog*, 1993–94, Bellefonte, PA.

entre el octano y el nonano (figura 23.7) tiene un índice de retención entre 800 y 900, y se calcula mediante la fórmula:

$$\textit{Indice de retención:}\quad I = 100\left[n + (N - n)\,\frac{\log t_r'(\text{desconocido}) - \log t_r'(n)}{\log t_r'(N) - \log t_r'(n)}\right] \quad \textbf{(24.1)}$$

donde n es el número de carbonos del alcano *más corto*; N es el número de átomos de carbono del alcano *más largo;* $t_r'(n)$ es el tiempo de retención ajustado del alcano *más corto*; y $t_r'(N)$ el tiempo de retención ajustado del alcano *más largo.*

Tiempo de retención ajustado $= t_r' = t_r - t_m$

t_r = Tiempo de retención del soluto

t_m = Tiempo que tarda un soluto no retenido (CH_4) en pasar por la columna

Ejemplo Indice de retención

Si los tiempos de retención de la figura 23.7 son $t_r(CH_4) = 0{,}5$ min, t_r (octano) = 14,3 min, t_r (compuesto desconocido) = 15,7 min y t_r (nonano) = 18,5 min, hallar el índice de retención del compuesto desconocido.

SOLUCIÓN El índice de retención se calcula con la ecuación 24.1:

$$I = 100\left[8 + (9 - 8)\,\frac{\log 15{,}2 - \log 13{,}8}{\log 18{,}0 - \log 13{,}8}\right] = 836$$

El índice de retención del benceno en poli(dimetilsiloxano) que vale 657, como consta en la tabla 24.3, nos indica que se eluye entre el hexano ($I \equiv 600$) y el heptano ($I \equiv 700$) usando una fase estacionaria no polar. El nitropropano se eluye justo después que el heptano en la misma columna. A medida que bajamos en la tabla, la fase estacionaria es más polar. Si la fase estacionaria es $(bis\text{-}cianopropil)_{0,9}(cianopropilfenil)_{0,1}$polisiloxano, que se encuentra al final de la tabla, el benceno se eluye después del decano, y el nitropropano después del n-$C_{14}H_{30}$.

Cuando se identifica un compuesto eluido, comparando su espectro de masas con el de una librería, son frecuentes las equivocaciones. Si se usa el índice de retención como segunda característica, se reducen mucho estas falsas identificaciones.

Programación de temperatura y de presión

La **programación de temperatura** consiste en aumentar la temperatura de la columna *durante* la separación para aumentar la presión de vapor de los solutos, y de este modo disminuir los tiempos de retención de los componentes que se eluyen al final. En la figura 24.7a hay un ejemplo. A temperatura constante de 150 °C los compuestos más volátiles salen muy juntos, y los menos volátiles ni siquiera se eluyen de la columna. Si se aumenta

Elevando la temperatura de la columna

1. disminuye el tiempo de retención
2. los picos son más pronunciados

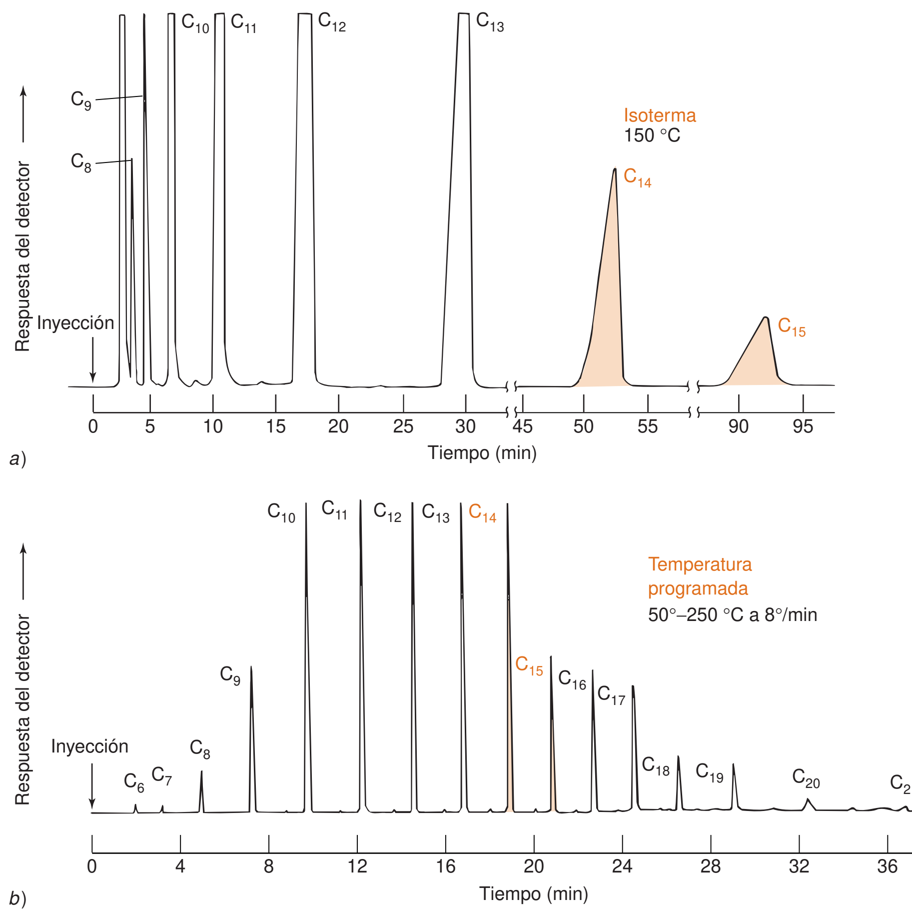


Figura 24.7 Comparación de cromatografía *a*) isoterma y *b*) con temperatura programada. Las dos muestras contienen alcanos lineales, y se pasan por una columna de 1,6 mm de diámetro y 6 m de longitud, que contiene Apiezon al 3% (fase líquida) sobre un soporte sólido VapAport de 100/200 mallas, trabajando con una corriente de He de 10 mL/min. La sensibilidad del detector es 16 veces mayor en *a* que en *b*. [Tomado de H. M. McNair y E. J. Bonelli, *Basic Gas Chromatography* (Palo Alto, CA: Varian Instrument Division, 1968).]

la temperatura de 50 a 250 °C a una velocidad de 8 °C/min (figura 24.7b) se eluyen todos los compuestos, y la separación de picos es bastante uniforme. No se debe elevar mucho la temperatura, para evitar la descomposición térmica de los analitos y de la fase estacionaria.

Muchos cromatógrafos modernos van provistos de controles electrónicos, con los que se programa la presión del gas portador que pasa por la columna. Al aumentar la presión de entrada, aumenta el caudal de la fase móvil, y por tanto disminuye el tiempo de retención. En algunos casos, se puede usar la programación de presión, en lugar de la de temperatura, para reducir los tiempos de retención de los componentes que se eluyen tarde. Al acabar una separación cromatográfica se puede reducir rápidamente la presión a su valor inicial, antes de la siguiente separación. Así no se pierde tiempo esperando a que se enfríe la columna, que está caliente, antes de hacer la siguiente inyección. La programación de presión es útil en el caso de analitos lábiles que no pueden soportar temperaturas elevadas.

Gas portador

El Helio es el gas portador más común y es compatible con la mayoría de los detectores. Si se usa un detector de ionización de llama, el N_2 da un límite de detección menor que el He. La figura 24.8 muestra que los gases H_2, He y N_2 dan prácticamente la misma altura de plato óptima (0,3 mm) a caudales significativamente diferentes. Los caudales óptimos aumentan en el orden $H_2 < He < N_2$. Las separaciones más rápidas se consiguen usando H_2 como gas portador, pudiéndose alcanzar mayor rapidez trabajando por encima de su velocidad óptima, aunque perdiendo un poco de resolución.[10]

Hay inconvenientes cuando se usa H_2. Puede reaccionar catalíticamente con compuestos no saturados sobre superficies metálicas, y no puede ser usado con un detector de espectrometría de masas, porque el H_2 descompone el aceite de la bomba de vacío del detector. La principal razón por la que no se usa H_2 más a menudo es porque forma mezclas explosivas con el aire cuando la proporción de H_2 es mayor del 4% v. Es poco probable que los caudales de mL/min que se usan en cromatografía capilar creen una concentración peligrosa de H_2. Los generadores electrolíticos comerciales producen H_2 de gran pureza, y eliminan la necesidad de balas de hidrógeno comprimido.

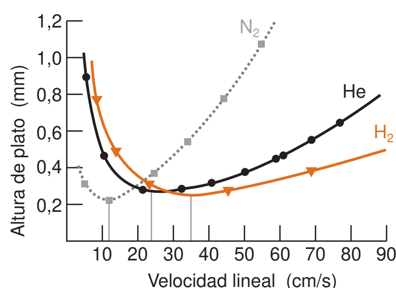


Figura 24.8 Curvas de van Deemter en cromatografía de gases de *n*-$C_{17}H_{36}$ a 175 °C, usando N_2, He y H_2 en una columna de 0,25 mm de diámetro y 25 m de longitud, de pared recubierta de fase estacionaria OV-111. [Tomado de R. R. Freeman, ed., *High Resolution Gas Chromatography* (Palo Alto, CA: Hewlett Packard Co., 1981).]

El H_2 y el He proporcionan mejor resolución (menor altura de plato) que el N_2, a caudales altos, porque los solutos se difunden más rápidamente a través del H_2 y del He que del N_2. Cuanto más rápidamente difunde un soluto entre las fases, menor es el término de transferencia de masa (Cu_x) de la ecuación de van Deemter (23.33). Las ecuaciones 23.35a y 23.35b describen los efectos de la velocidad finita de transferencia de masa en una columna tubular abierta. La transferencia de masa en columnas tubulares abiertas, con fase estacionaria suficientemente fina ($\lesssim$ 0,5 mm), está regida por la lentitud de la difusión a través de la *fase móvil*, más que a través de la *fase estacionaria*. Es decir, $C_s \ll C_m$ en las ecuaciones 23.35a y 23.35b. En una columna de radio dado, r, y un soluto de un factor de capacidad dado, k', la única variable que afecta a la velocidad de transferencia de masa en la fase móvil (ecuación 23.35b) es el coeficiente de difusión del soluto a través de la fase móvil. Los coeficientes de difusión siguen el orden $H_2 > He > N_2$.

En columnas estrechas, el caudal usado a través de la columna puede ser demasiado bajo para el óptimo funcionamiento del detector. Por consiguiente, por la columna pasa el caudal óptimo para la separación, y se optimiza el de la detección añadiendo el llamado gas auxiliar (*make-up*) entre la columna y el detector.

Las impurezas que puedan existir en el gas portador degradan la fase estacionaria. Se deben usar gases de una gran calidad, y aun éstos se deben pasar a través de purificadores para eliminar el oxígeno, el agua o trazas de compuestos orgánicos, antes de entrar en la columna.

24.2 Inyección de muestra

La figura 24.9 muestra una buena técnica para inyectar una muestra líquida en un cromatógrafo de gases con una jeringa. Después de limpiar la jeringa varias veces con el disolvente, se aspira aire, después disolvente, luego aire, a continuación muestra, y finalmente más aire. Cuando se introduce la aguja a través del septo de silicona en el inyector caliente del cromatógrafo, la muestra no se evapora inmediatamente, porque en la aguja no hay muestra. Si hubiera muestra en la aguja, los compuestos más volátiles comenzarían a evaporarse, y desaparecerían antes de inyectar la muestra. La burbuja de aire detrás de la porción de muestra impide que se mezclen la muestra y el disolvente. La porción siguiente de disolvente lava la aguja, eliminando restos de muestra, y la última porción de aire elimina los restos de disolvente en la aguja. Muchos automuestreadores son capaces de realizar este tipo de inyección «sándwich».

En la figura 24.10 se muestra un inyector de un tubo de vidrio silanizado. El gas portador arrastra la muestra vaporizada desde el inyector a la columna. En cromatografía analítica el volumen de muestra líquida que se inyecta suele ser de 0,1-2 μL. Los gases se inyectan mediante una jeringa de gases en un bucle de muestreo semejante al que se usa en cromatogra-

Se diseñan diferentes guías de inyección para inyección con división, sin división y en columna, y para uso en microextracción en fase sólida.

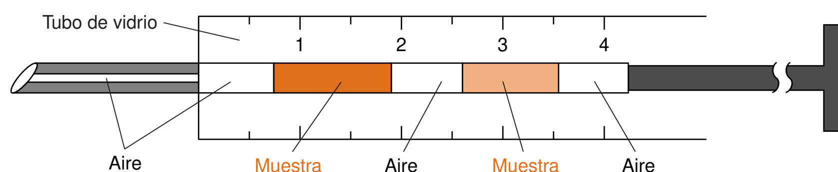


Figura 24.9 Técnica de inyección «sándwich». [Tomado de J. T. WATSON, *Introduction to Mass Spectrometry*, 3a ed. (Philadelphia: Lippincott-Raven, 1997).]

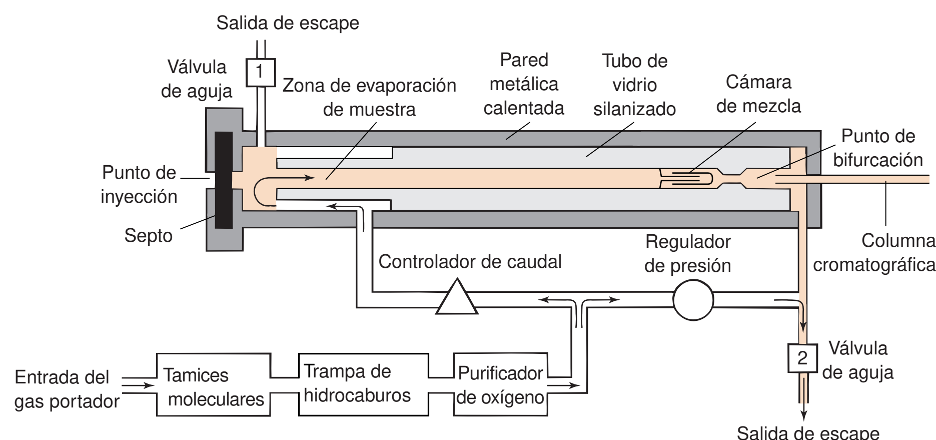


Figura 24.10 Inyector del tipo de inyección con división (*split*) en una columna tubular abierta. El conector de vidrio se contamina lentamente con compuestos no volátiles y productos de descomposición de las muestras, por lo que se tiene que reponer periódicamente. En inyecciones sin división (splitless), el tubo de vidrio es un tubo recto sin cámara de mezcla. En el caso de muestras sucias, se usa inyección con división, y se puede colocar dentro del tubo un empaquetado de material adsorbente, con objeto de adsorber los componentes indeseables de la muestra.

fía de líquidos (figura 25.16). Los productos de descomposición y los componentes no volátiles de la muestra se van acumulando en el tubo de vidrio de entrada o guía (*liner*), que se debe reemplazar periódicamente. Se requieren distintos modos de inyección para diferentes tipos de muestras. El tubo de entrada debe ajustar perfectamente, o de lo contrario el gas portador se bifurcaría y no canalizaría por completo la muestra. El tiempo de vida de un septo de silicona puede ser de sólo 20 inyecciones manuales o de ~100 inyecciones con automuestreador.

Inyección en columnas tubulares abiertas:

con división: forma rutinaria de introducir una muestra pequeña en la columna.

sin división: es la mejor forma para niveles traza de solutos de alto punto de ebullición en disolventes de bajo punto de ebullición.

(directamente) en columna: es la mejor manera para solutos térmicamente estables y disolventes de alto punto de ebullición; también es la mejor para análisis cuantitativo.

Inyección con división

Si los analitos que interesan constituyen > 0,1% de la muestra, de ordinario, es preferible una **inyección con división** para introducir la muestra en la columna. En trabajos que requieren gran resolución los mejores resultados se obtienen con la mínima cantidad de muestra (≤ 1 mL) que pueda detectarse bien, preferiblemente con ≤ 1 ng de cada componente. Una inyección total contiene demasiado material para una columna de un diámetro igual o menor de 0,32 mm. Una inyección con división introduce sólo entre 0,2 y 2% de muestra en la columna. Refiriéndonos al inyector de la figura 24.10, la muestra se inyecta rápidamente (< 1 s) en la columna a través del septo y pasa a la zona de evaporación. La temperatura del inyector se mantiene alta, por ejemplo a unos 350 °C, para facilitar una evaporación rápida. Inmediatamente, el gas portador arrastra la muestra a través de la *cámara de mezcla*, donde tiene lugar su completa vaporización y homogeneización. En el punto de división, una pequeña fracción del vapor entra en la columna cromatográfica, mientras que la mayor parte se desecha a través de la válvula de aguja 2. El regulador de presión, que conduce a la válvula 2, controla la fracción de muestra que se descarta. La proporción de muestra que no entra en la columna se llama *razón de división*, y normalmente va de 50:1 a 600:1. Una vez que se ha eliminado la muestra del inyector (~30 s), se cierra la válvula de división 2, y se reduce a su vez el caudal de gas portador.

La inyección de 1 μL crea, aproximadamente, un volumen de 0,5 mL de gas, que puede llenar el tubo de vidrio de la figura 24.10. Algo del vapor puede escapar hacia atrás en dirección del septo. Los componentes de punto de ebullición más bajo, que se evaporan antes se pueden perder con más probabilidad que los de alto punto de ebullición. La temperatura del inyector debe ser suficientemente alta para minimizar este fraccionamiento de la muestra. Sin embargo, si la temperatura del inyector es demasiado alta, se puede descomponer la muestra. Durante la inyección y el proceso cromatográfico, sigue pasando gas de *purga de septo,* a través de la válvula de aguja 1 de la figura 24.10, a un caudal de ~1 mL/min, con objeto de eliminar el exceso de vapores de muestra y de gases que puedan sangrar del septo de silicona.

Inyección sin división

La **inyección sin división** es apropiada para análisis de trazas de analitos, que constituyen menos de 0,01% de la muestra. Se usa el mismo inyector que el de la figura 24.10 para inyección con división. Sin embargo, el tubo interior (guía) es un tubo recto vacío, sin cámara de mezcla, como se muestra en la figura 24.11. Se inyecta lentamente (aproximadamente durante 2 s) dentro de la guía un volumen grande (~2 mL) de disolución diluida en un disolvente de bajo punto de ebullición, con la válvula de escape cerrada. (Durante la inyección y la separación cromatográfica se mantiene un pequeño caudal a través de la purga del septo, para eliminar los vapores que se puedan escapar de la guía de inyección.) La temperatura del inyector en la inyección sin división es menor (~220 °C) que en la inyección con división, porque la muestra pasa mucho más tiempo en el inyector, y se debe evitar que

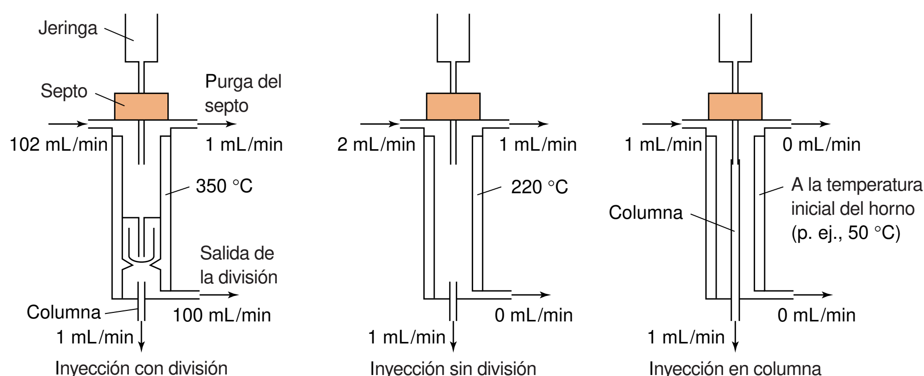


Figura 24.11 Condiciones representativas de inyección en columnas tubulares abiertas, en modo de división, sin división y (directamente) en columna.

se descomponga térmicamente la muestra. El tiempo de residencia de la muestra en la guía es de ~1 min, porque el gas portador pasa a través de la guía al mismo caudal que en la columna, que es ~1 mL/min. En la inyección sin división, pasa a la columna un 80% de la muestra, aproximadamente, y durante la inyección sólo se da un pequeño fraccionamiento.

La temperatura inicial de la columna se fija en 40 °C por *debajo* del punto de ebullición del disolvente, que condensa por tanto en la cabeza de la columna. Como los solutos van quedando retenidos lentamente en la porción de disolvente condensado, forman una estrecha banda al principio de la columna. Esta **condensación de disolvente** conduce a picos cromatográficos estrechos. Si no hubiera condensación de disolvente, las bandas no podrían ser más estrechas que el tiempo de inyección de 1 minuto. La cromatografía empieza elevando la temperatura, para evaporar al disolvente «atrapado» en la cabeza de la columna.

Para atrapar al disolvente, la muestra debe tener 10^4 veces más de disolvente que de analito, y la columna debe estar a una temperatura de 40 °C por debajo del punto de ebullición del disolvente.

Otra manera de concentrar los solutos en una banda estrecha en la cabeza de la columna es mediante la llamada **concentración por frío**. Consiste en fijar la temperatura inicial de la columna a 150 °C por debajo del punto de ebullición de los solutos que interesan. El disolvente y los componentes de bajo punto de ebullición se eluyen rápidamente, pero los solutos de alto punto de ebullición permanecen en una banda estrecha. Entonces se calienta rápidamente la columna para iniciar la cromatografía de los solutos de punto de ebullición alto. Para solutos de bajo punto de ebullición, se requiere una forma especial de concentración por frío, llamada *crioenfoque*. En este caso se baja la temperatura inicial de la columna por debajo de la temperatura ambiente, con N_2 o CO_2 criogénicos.

Para atrapar en frío, la película de la fase estacionaria debe tener un grosor ≥2 μm.

La figura 24.12 muestra la influencia de las condiciones de trabajo en inyecciones con y sin división. El cromatograma A corresponde a una inyección estándar con división, con un importante flujo a través de la válvula divisoria de escape, que se muestra en la figura 24.11. La columna se mantiene a una temperatura constante de 75 °C. La guía de inyección se purga rápidamente con el gas portador, y los picos son muy estrechos. El cromatograma B corresponde a una inyección en las mismas condiciones, pero con la válvula de división cerrada. A continuación se purga muy lentamente la guía de inyección, y la muestra va pasando a la columna durante mucho tiempo. Los picos son anchos, y presentan mucha cola, porque en el inyector se va mezclando continuamente nuevo gas portador con el vapor de la muestra, que se diluye cada vez más, pero que no acaba de salir por completo del inyector. Las áreas de los picos en B son mucho mayores que las de A, porque toda la muestra llega a la columna en B, mientras que en A sólo lo hace una pequeña fracción.

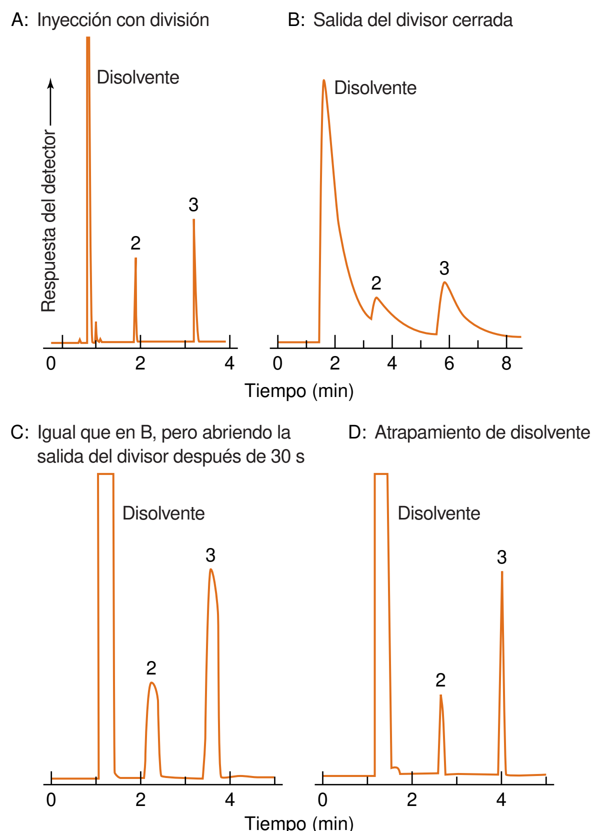


Figura 24.12 Inyecciones con y sin división de una disolución en diclorometano (p.e. 40 °C) de metilisobutilcetona (p.e.118 °C) en un 1% en volumen, y *p*-xileno (p.e. 138 °C) también en 1% en volumen, utilizando una columna tubular abierta BP-10 moderadamente polar de ciano-propil-fenil-metil-silicona (de 0,22 mm de diámetro y 10 m de longitud, grosor de película = 0,25 μm, temperatura de la columna = 75 °C). La escala vertical es la misma para A–C. En D, las alturas de la señal se deben multiplicar por 2,33 para hacerlas equivalentes a las de A–C. [Tomado de P. J. Marriott y P. D. Carpenter, «Capillary Gas Chromatography Injection», *J. Chem. Ed.*, **1996**, *73*, 96.]

El cromatograma C se obtuvo de la misma forma que el B, con la diferencia de que la válvula de división se abre después de 30 s, para purgar rápidamente los vapores que haya en la guía de inyección. El cromatograma C es casi idéntico al de B, con los picos truncados después de 30 s. El cromatograma D se obtuvo en las mismas condiciones que el C, excepto que la columna inicialmente se enfrió a 25 °C, para condensar el disolvente y los solutos en la cabeza de la columna. Ésta es la condición correcta para una inyección sin división. Los picos de los solutos son estrechos, porque los solutos se aplican a la columna en la banda estrecha del disolvente condensado. La respuesta del detector en D es diferente de las de los cromatogramas A–C. Las áreas reales de los picos en D son mucho más grandes que en A, porque en D se inyecta en la columna la mayor parte de la muestra, mientras que en A sólo una pequeña fracción. Para trabajar en las condiciones de D, de una forma correcta con una inyección sin división, la muestra debería estar más diluida.

Cuando se inyecta demasiado disolvente en una columna, especialmente en el caso de inyecciones sin división o directamente en columna (que se describe luego), pueden persistir pequeñas gotas de disolvente dentro de los primeros metros de la columna. Los solutos disueltos en las gotitas son arrastrados por ellas, originando una serie de bandas deshilachadas. Para evitar este *derrame de disolvente*, se puede colocar una columna silanizada vacía, llamada columna o *brecha de retención,* entre el inyector y la columna. Una norma empírica es usar una brecha de retención de 1 m por cada microlitro de disolvente. El disolvente se vaporiza totalmente al final de la brecha, y no estorba en la separación. La brecha también retiene los productos de descomposición no volátiles de compuestos sensibles al calor, impidiendo así que lleguen a la columna.

Inyección en columna

La **inyección en columna** se usa con muestras que se descomponen por encima de su punto de ebullición, y es la forma preferida en análisis cuantitativo. La disolución se inyecta directamente en la columna, sin pasar por un inyector caliente (figura 24.11). La temperatura inicial de la columna es suficientemente baja para que condensen los solutos en una banda estrecha. La cromatografía se inicia calentando la columna. De este modo se somete la muestra a la temperatura más baja posible, y se pierde poco soluto. La aguja de una jeringa estándar, de microlitros, se acopla directamente dentro de una columna, típicamente, de 0,53 mm de diámetro, aunque ésta no da una resolución óptima. Se obtiene una mejor resolución con columnas de 0,25 a 0,30 mm de diámetro, pero necesitan jeringas especiales de sílice.

24.3 Detectores

Para *análisis cualitativo*, dos detectores que pueden identificar compuestos son el espectrómetro de masas (apartado 22.4) y el espectrómetro de infrarrojos con transformada de Fourier (apartado 20.5). Un pico se puede identificar comparando su espectro con los de una librería de espectros guardados en un ordenador. Un método menos sofisticado de identificar un pico es comparar su tiempo de retención con el de una muestra auténtica del compuesto que se sospecha. El modo más fiable de comparar tiempos de retención es por **co-cromatografía**, es decir, añadiendo una muestra auténtica a la muestra desconocida. Si el compuesto añadido es idéntico a un componente de la muestra desconocida, el área del pico correspondiente aumentará. La identificación es sólo aceptable cuando se hace la prueba con una sola columna, pero es más segura si se utilizan varias columnas con diferentes clases de fases estacionarias.

El *análisis cuantitativo* se basa en el área del pico cromatográfico. Se suelen escoger condiciones en las que la respuesta es lineal, es decir, cuando el *área de pico es proporcional a la cantidad de ese componente.* (Para picos muy estrechos, el área puede ser sustituida por la altura.) En la mayoría de los equipos un ordenador mide automáticamente el área del pico. Se requiere criterio para dibujar la línea base debajo de los picos, y decidir entre qué límites se mide el área.[11] Si hay que medir a mano el área, y el pico tiene forma gaussiana, el área vale

$$\text{área del pico gaussiano} = 1{,}064 \times \text{altura de pico} \times w_{1/2} \qquad \textbf{(24.2)}$$

donde $w_{1/2}$ es la anchura a mitad de altura (figura 23.9). El análisis cuantitativo en cromatografía casi siempre se hace añadiendo una cantidad de *patrón interno* a la muestra desconocida (apartado 5.4). Después de medir el *factor de respuesta* con muestras estándar, se usa la ecuación 5.19 (que se muestra al margen) para medir el contenido en la muestra desconocida.

Análisis cuantitativo con patrón interno:

$$\frac{A_X}{[X]} = F\left(\frac{A_S}{[S]}\right) \qquad \textbf{(5.19)}$$

A_X = área de la señal de analito
A_S = área del patrón interno
[X] = concentración del analito
[S] = concentración del patrón
F = *factor de respuesta*

Detector de conductividad térmica

Los **detectores de conductividad térmica** fueron probablemente los más utilizados en un tiempo, porque son sencillos y de aplicación *universal.* Responden a todos los analitos. Por desgracia, la conductividad térmica no es suficientemente sensible para detectar cantidades pequeñas de analito cuando se trabaja con columnas tubulares abiertas de diámetro inferior a 0,53 mm. Los detectores de conductividad se utilizan todavía en columnas de 0,53 mm y en columnas empaquetadas.

La conductividad térmica mide la capacidad de una sustancia para transferir calor de una región caliente a una fría (tabla 24.4). El He es el gas portador que se suele utilizar en los detectores de conductividad térmica. El He es el gas de mayor conductividad térmica después del H_2, de forma que todos los analitos al mezclarse con el helio disminuyen la conductividad de la corriente gaseosa. En el detector que se representa en la figura 24.13, el eluato que sale de la columna pasa por un filamento caliente de wolframio-renio. Cuando sale de la columna un analito disminuye la conductividad de la corriente del gas, el filamento se calienta, aumenta su resistencia eléctrica, y varía el voltaje a lo largo del mismo. El detector mide el cambio de voltaje.

La corriente del gas se suele desdoblar en dos corrientes, una que pasa por la columna analítica y la otra que pasa a través de una columna semejante de referencia. Las dos corrientes atraviesan un filamento distinto, o el mismo de forma alternada. Se mide la resistencia del filamento acoplado a la columna analítica, en relación con la del filamento de la columna de referencia. La columna de referencia minimiza las diferencias de flujo, cuando varía la temperatura. La sensibilidad aumenta con el cuadrado de la corriente del filamento. Sin embargo, no se debe sobrepasar la corriente máxima recomendada para que no se queme el filamento. No se debe pasar corriente por el filamento si no circula gas portador.

La sensibilidad de un detector de conductividad térmica (*no* la de un detector de ionización de llama, que se comenta después) es inversamente proporcional al caudal: es más sensible a caudales bajos. La sensibilidad también aumenta al aumentar la diferencia de temperatura entre el filamento y el bloque exterior, que aparece en la figura 24.13. El bloque se debe mantener, pues, a la mínima temperatura para asegurar que los solutos permanezcan en estado gaseoso.

Detector de ionización de llama

En un **detector de ionización de llama**, como el que se muestra en la figura 24.14, el eluato se quema en una mezcla de H_2 y aire. Los átomos de carbono (excepto los de carbonilos y carboxilos) producen radicales CH, que al parecer producen iones CHO^+.



$$CH + O \rightarrow CHO^+ + e^-$$

Sólo uno de 10^5 átomos de carbono produce un ion, pero la producción de iones es estrictamente proporcional al número de átomos de carbono susceptibles de ionizarse, que pene-

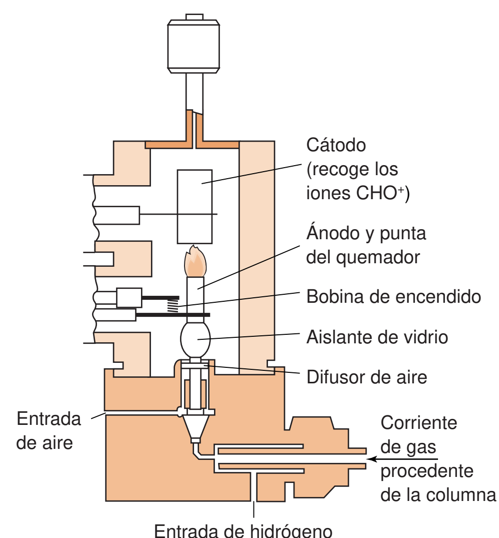


Figura 24.14 Detector de ionización de llama. [Con autorización de Varian Associates, Palo Alto, CA.]

Tabla 24.4 Conductividad térmica a 273 K y 1 atm.

Gas	Conductividad térmica J/(K · m · s)
H_2	0,170
He	0,141
NH_3	0,021 5
N_2	0,024 3
C_2H_4	0,017 0
O_2	0,024 6
Ar	0,016 2
C_3H_8	0,015 1
CO_2	0,014 4
Cl_2	0,007 6

La energía que pasa de una región caliente a una región fría, por unidad de área y por unidad de tiempo, viene dada por

$$\text{flujo de energía (J/m}^2 \cdot \text{s)} = -\kappa(dT/dx)$$

donde κ es la conductividad térmica [unidades = J/(K · m · s)] y dT/dx es el gradiente de temperatura (K/m). La conductividad térmica es al flujo de energía como el coeficiente de difusión al flujo de masa.

Detector de conductividad térmica

- Intervalo de respuesta lineal de 10^4
- H_2 y He dan el mínimo límite de detección
- La sensibilidad aumenta
  - cuando aumenta la corriente del filamento
  - decrece el caudal
  - al disminuir la temperatura del bloque

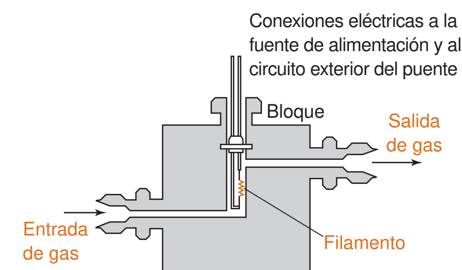


Figura 24.13 Detector de conductividad térmica. [Con autorización de Varian Associates, Palo Alto, CA.]

Tabla 24.5 Límites de detección e intervalos de linealidad de detectores de cromatografía de gases.

Detector	Límite de detección aproximado	Intervalo lineal
Conductividad térmica	400 pg/mL (propano)	$>10^5$
Ionización de llama	2 pg/s	$>10^7$
Captura electrónica	hasta a 5 fg/s	10^4
Fotometría de llama	<1 pg/s (fósforo)	$>10^4$
	<10 pg/s (azufre)	$>10^3$
Nitrógeno-fósforo	100 fg/s	10^5
Quimiluminiscencia de azufre	100 fg/s (azufre)	10^5
Infrarrojos con transformada de Fourier	200 pg a 40 ng	10^4
Espectrometría de masas	25 fg a 100 pg	10^5

FUENTE: La mayoría de los datos están tomados de D. G. WESTMORELAND y G. R. RHODES, «Detectors for Gas Chromatography», *Pure Appl. Chem.*, **1989**, *61*, 1147.

tran en la llama. Los cationes que se producen en la llama conducen la corriente eléctrica desde la punta del quemador, que actúa de ánodo, a un colector catódico. Esta corriente eléctrica es la señal que da el detector.

La respuesta a los compuestos orgánicos es directamente proporcional a la cantidad de soluto en siete órdenes de magnitud. En ausencia de solutos orgánicos, la corriente casi es nula. El límite de detección es 100 veces menor que el de un detector de conductividad térmica (tabla 24.5), y se reduce en un 50% cuando se usa como gas portador N_2 en lugar de He. En columnas tubulares abiertas, se añade algo de N_2 al H_2 o al He, antes que el eluato entre en el detector.

El detector de ionización de llama:

- el N_2 es el que da mejor límite de detección
- la señal es proporcional al número de átomos de carbono ionizables
- el límite de detección es 100 veces mejor que el del detector de conductividad térmica
- tiene un intervalo de respuesta lineal de 10^7.

El detector de ionización de llama es bastante sensible cuando trabaja con columnas de sección estrecha. Responde a la mayoría de los hidrocarburos, y es insensible a otros gases como H_2, He, N_2, O_2, CO, H_2O, NH_3, NO, H_2S y SiF_4.

Detector de captura electrónica

La mayoría de los detectores, fuera del de conductividad térmica y de ionización de llama, responde a una clase limitada de analitos. El **detector de captura electrónica** es sensible, en particular, a las moléculas que contienen halógeno, carbonilos conjugados, nitrilos, nitrocompuestos y compuestos organometálicos, pero es relativamente insensible a los hidrocarburos, alcoholes y cetonas. El gas portador o el complementario tiene que ser N_2 o Ar con un 5% de metano. La humedad disminuye la sensibilidad. El gas que entra en el detector se ioniza por los electrones de gran energía ("rayos beta") emitidos por una lámina que contiene ^{63}Ni radiactivo. Los electrones así formados son atraídos por un ánodo, produciendo una pequeña corriente continua. Cuando llegan moléculas de analito de gran electroafinidad captan algunos electrones. El detector responde modificando la frecuencia de los impulsos de voltaje entre el ánodo y el cátodo, para mantener constante la corriente. El detector de captura electrónica es extremadamente sensible (tabla 24.5), con un límite de detección comparable a la espectrometría de masas con detección de ion seleccionado. La figura 24.15 muestra una aplicación del detector para medir compuestos halogenados en zonas bajas de la atmósfera («gases invernadero», recuadro 20.1).

Otros detectores de cromatografía de gases:

de captura electrónica: para halógenos, C═O, conjugados, —C≡N, $—NO_2$
de nitrógeno-fósforo: detecta P, N (pero responde también a hidrocarburos)
fotómetro de llama: ciertos elementos muy concretos, como P, S, Sn, Pb.
de fotoionización: compuestos aromáticos e insaturados.
de quimiluminiscencia de azufre: S
de quimiluminiscencia de nitrógeno: N
de emisión atómica: la mayoría de los elementos (seleccionados individualmente)
espectrómetro de masas: la mayoría de los analitos
espectrómetro de infrarrojos: la mayoría de los analitos.

Otros detectores

El *detector de nitrógeno-fósforo*, también llamado *detector de llama alcalina*, es un detector de ionización de llama modificado, que es especialmente sensible a compuestos que contienen nitrógeno y fósforo.[12] Su respuesta a nitrógeno y fósforo es 10^4–10^6 veces mayor que la respuesta al carbono. En particular, tiene interés en análisis de medicamentos, pesticidas y herbicidas. Los iones tales como NO_2^-, CN^- y PO_2^- producidos por estos elementos cuando se ponen en contacto con una bola de vidrio que contiene Rb_2SO_4 y que está en la punta de un mechero, crean una corriente que se puede medir. Lógicamente, no se puede usar N_2 como gas portador, si se analizan muestras que contienen nitrógeno. La figu-

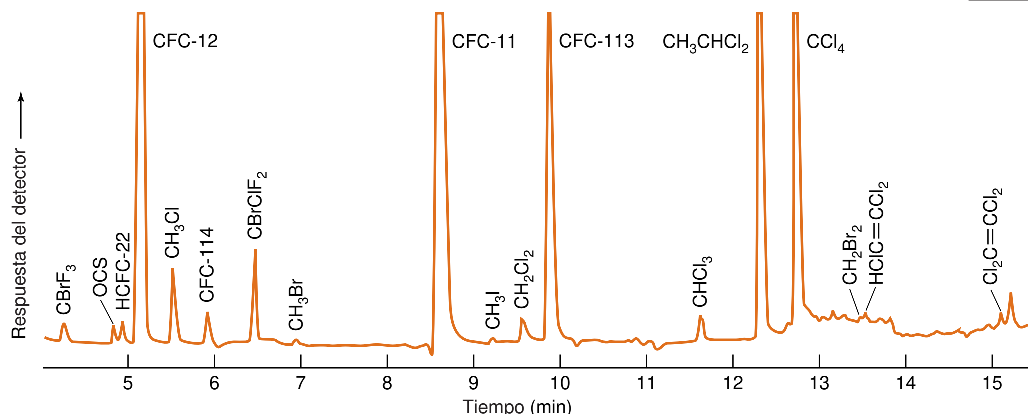


Figura 24.15 Parte de un cromatograma de gases con detector de captura electrónica en el que se detectan los compuestos halogenados de una muestra de aire recogida por un avión a una altura de 800 m, en una localidad a 1400 km al sur de Nueva Zelanda en 1995. [Tomado de F. S. ROWLAND, «Stratospheric Ozone Depletion by Chlorofluorocarbons», *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 1787.]

ra 24.21 (del apartado siguiente) muestra un cromatograma con un detector de nitrógeno-fósforo.

Un *detector fotométrico de llama* mide la emisión óptica procedente del fósforo, azufre, plomo, estaño y algún otro elemento concreto. Cuando el eluato pasa por una llama de H_2-aire, análoga a la de un detector de ionización de llama, los átomos excitados emiten luz característica. La emisión del fósforo a 536 nm y del azufre a 394 nm se pueden aislar con un filtro interferencial de banda estrecha, y detectar con un tubo fotomultiplicador.

El *detector de fotoionización* utiliza una fuente ultravioleta de vacío para ionizar compuestos aromáticos y no saturados, pero apenas responde a hidrocarburos saturados o halohidrocarburos. Recoge y mide los electrones producidos por ionización de estos compuestos.

Un *detector de quimiluminiscencia de azufre* recoge los productos que salen de un detector de ionización de llama, entre los que se puede encontrar SO, producido por oxidación de azufre, y lo mezcla con ozono para formar SO_2 en estado excitado, que emite luz azul y radiación ultravioleta. La intensidad de emisión es proporcional a la cantidad de azufre eluido, independientemente del compuesto de que procede, con una sensibilidad 10^7 veces mayor que la tiene frente al carbono (figura 24.16). Un *detector de quimiluminiscencia de nitrógeno* funciona de forma semejante. El eluato se quema a 1800 °C, para transformar el nitrógeno en NO, que al reaccionar con el O_3 produce un producto quimiluminiscente. Asimismo, la sensibilidad frente al nitrógeno es 10^7 veces mayor que frente al carbono.

Reacciones que se supone producen la quimiluminiscencia del azufre

$$\text{compuesto de azufre} \xrightarrow{H_2\text{-}O_2 \text{ llama}} SO + \text{productos}$$

$$SO + O_3 \rightarrow SO_2^* + O_2$$

$$(SO_2^* = \text{estado excitado})$$

$$SO_2^* \rightarrow SO_2 + h\nu$$

Un *detector de emisión atómica* conduce el eluato a un plasma de helio generado en una cavidad de microondas. Todos los elementos de la tabla periódica producen emisión atómica característica que se puede detectar con un policromador de fila de fotodiodos (figura 20.14). Se puede sintonizar el detector para que observe casi a cualquier elemento presente en el pico que emerge de la columna. Por ejemplo, observando la emisión del selenio se pueden identificar trazas de compuestos de selenio, que dan el característico olor a ajos. El contenido total de selenio de ajos naturales es sólo de 0,28 μg de selenio por gramo de ajos.[13]

Cromatografía de gases/espectrometría de masas

La espectrometría de masas es el mejor detector de cromatografía de gases, y también el más costoso. El espectro de masas es extremadamente sensible (tabla 24.5), y proporciona información cualitativa y cuantitativa. Con *detección de iones seleccionados* o *detección de una reacción seleccionada* (apartado 22.4), se puede medir fácilmente un componente en un cromatograma complejo de compuestos poco separados. La detección de un ion seleccionado disminuye el límite de detección en un factor de ~100, comparado con un

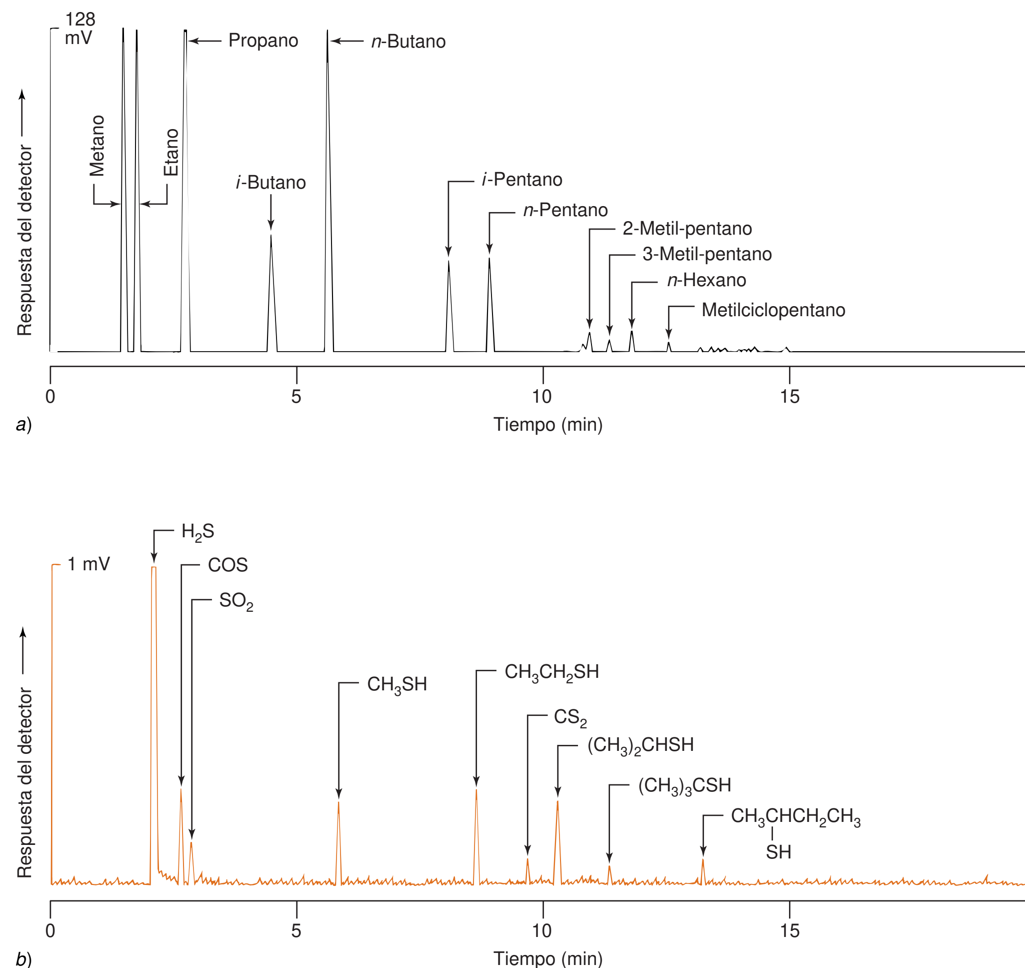


Figura 24.16 Cromatogramas de gases que muestran compuestos de azufre en el gas natural. *a*) Respuesta a un detector de ionización de llama, y *b*) respuesta a un detector de quimiluminiscencia de azufre. Los compuestos orgánicos de azufre están tan diluidos que no se pueden observar por ionización de llama, mientras que el de quimiluminiscencia es insensible a los hidrocarburos. [Tomado de N. G. JOHANSEN y J. W. BIRKS, «Determination of Sulfur Compounds in Difficult Matrices», *Am. Lab.,* febrer del 1991, p. 112.]

barrido de m/z, porque en la detección de iones escogidos se invierte más tiempo recogiendo sólo los iones de interés.

La figura 24.17 ilustra una **detección de iones seleccionados**. El *cromatograma reconstruido de iones totales* de la figura (a) se obtuvo mediante un cromatógrafo de gases/espectrómetro de masas, portátil, diseñado para la identificación de vertidos en el mismo sitio donde se produce un accidente. Se registraron un total de 1072 espectros de eluatos, a intervalos iguales de tiempo entre 1 y 10 minutos. La ordenada del ion reconstituido de iones totales es la suma de las señales del detector para m/z por encima de un corte escogido. Mide todo lo que se eluye de la columna. El cromatograma de iones escogidos en la figura (b) se obtiene de los mismos archivos de datos, pero registrando sólo las intensidades de m/z 78. Se observa un pico aislado de benceno (masa nominal 78 Da), y además otros picos menores de derivados del benceno a 7-9 minutos. En análisis cuantitativo se añade a la mezcla un estándar interno que da una señal a m/z 69. Aun cuando este estándar interno se solapa con la parte mal resuelta del cromatograma, a un tiempo de retención alrededor de 2 minutos, el cromatograma del ion escogido de m/z 69 muestra un único pico en la figura (c). Para medir el benceno se compara el área del pico de m/z 78 con el área del de m/z 69 en la figura (c).

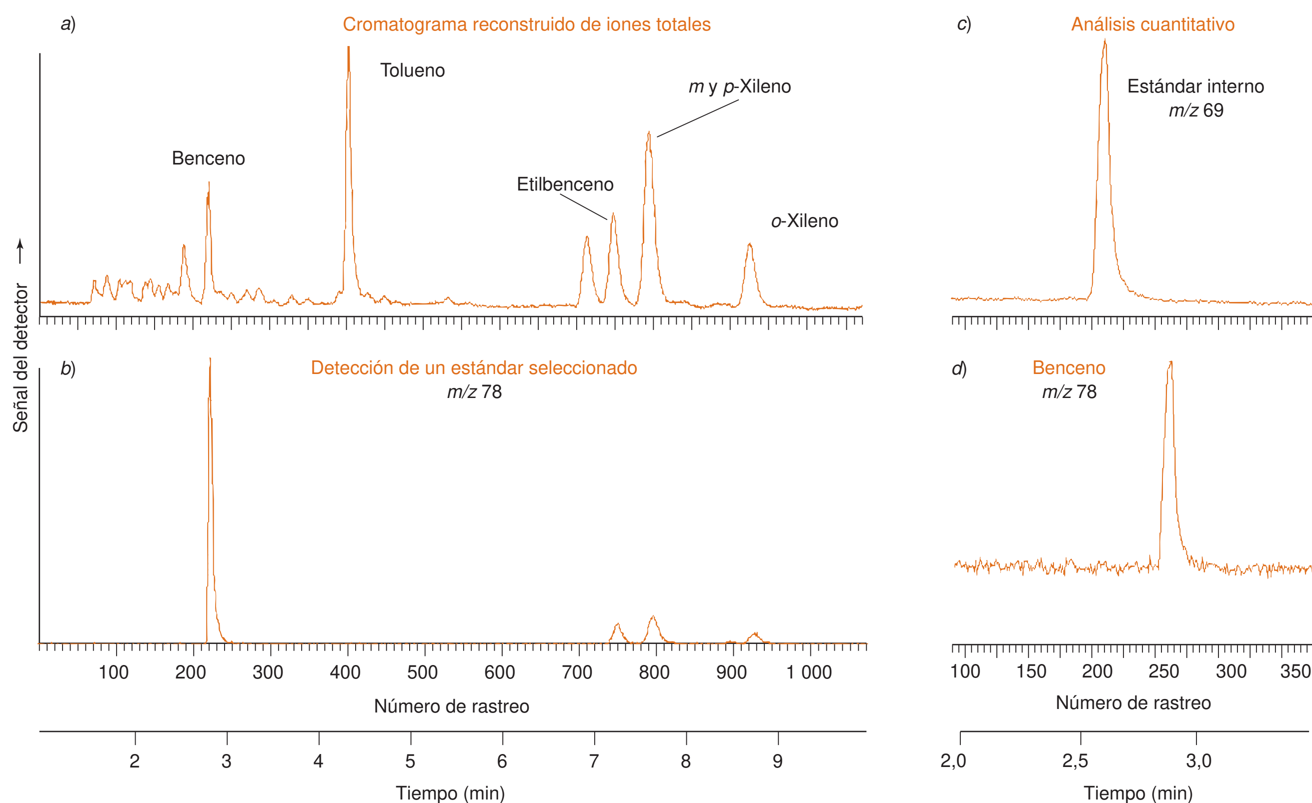


Figura 24.17 Detección de un ion seleccionado por cromatografía de gases-espectrometría de masas. *a*) Cromatograma reconstituido de iones totales de los gases de un tubo de escape de un automóvil por ionización electrónica. *b*) Detección de un ion seleccionado de masa *m/z* 78 tomado de los mismos archivos de datos usados en *a*. *c*) y *d*) Análisis cuantitativo del benceno después de añadir un estándar interno con un ion prominente de masa *m/z* 69. [Con autorización de Inficon, Syracuse, NY.]

La **detección de una reacción seleccionada** se ilustra en la figura 24.18. La figura (a) es el cromatograma reconstituido de iones totales de un extracto de piel de naranja. Para hacer el análisis selectivo del pesticida fensulfotión, se elige el ion precursor de *m/z* 293 mediante el filtro de masas Q1, como el de la figura 22.20, que pasa a la cámara de colisión Q2, donde se rompe en fragmentos dando un ion prominente de *m/z* 262. El cromatograma (b) de la figura 24.18 muestra la señal del detector a *m/z* 264 de un filtro de masas Q3. Sólo se observa un pico porque pocos compuestos aparte del fensulfotión originan un ion a *m/z* 293, que produce un fragmento a *m/z* 264.

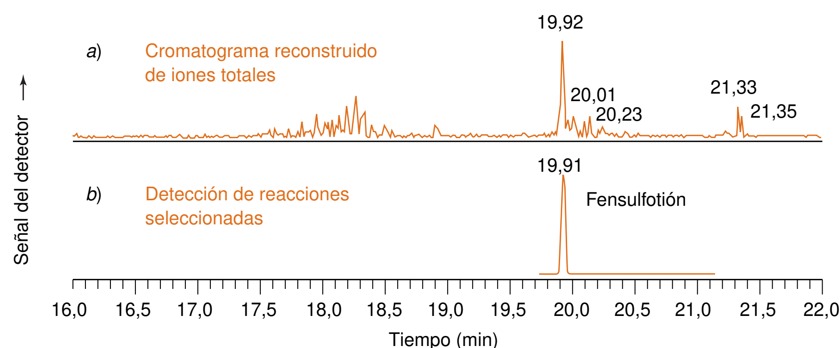
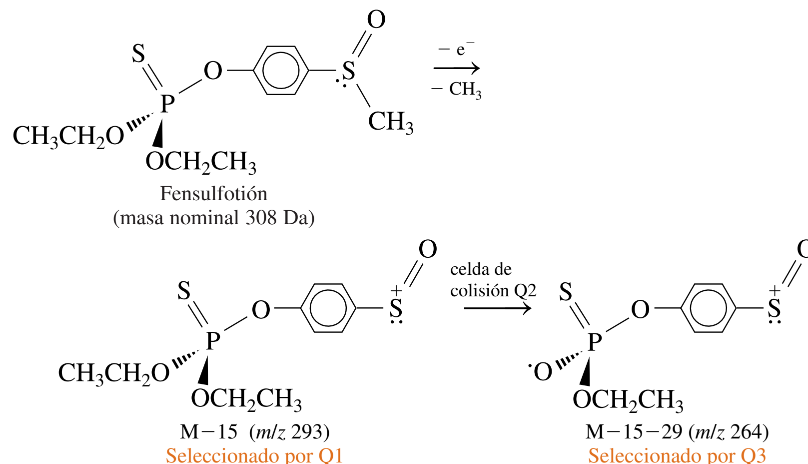


Figura 24.18 Detección de una reacción seleccionada mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas. *a*) Cromatograma reconstituido de iones totales de un extracto de piel de naranja por ionización electrónica. *b*) Detección de una reacción seleccionada con el precursor *m/z* 293 seleccionado por un filtro de masas Q1, como se ve en la figura 22.20 y un ion producido por el precursor, de *m/z* 264, seleccionado mediante el filtro Q3. El cromatograma es un gráfico de la intensidad de *m/z* 264 de Q3 frente al tiempo. [Con autorización de Thermo Finnigan GC and GC/MS Division, San Jose, CA.]

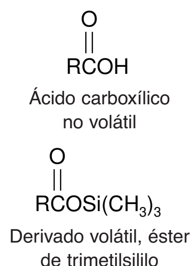
La detección de reacciones seleccionadas aumenta la relación señal/ruido en los análisis cromatográficos y elimina casi todas las interferencias.



24.4 Preparación de muestra

La **preparación de muestra** es el proceso de transformación de una muestra en una forma adecuada para ser analizada. Este proceso puede incluir la extracción de un analito de una matriz compleja, la *preconcentración* de analitos muy diluidos, hasta obtener una concentración suficiente para ser medida, la eliminación o enmascaramiento de especies interferentes, o la transformación del analito en una forma que pueda ser más fácilmente detectable. Un ejemplo de transformación química de analito, también llamada *derivatización*, se muestra en el recuadro 24.1, donde se explica la conversión de aminoácidos no volátiles en derivados volátiles, que se pueden determinar por cromatografía de gases. El capítulo 28 se dedica a la preparación de muestras, de modo que aquí sólo se comentan dos técnicas que son aplicables especialmente en cromatografía de gases.

Ejemplo de derivatización.



La **microextracción en fase sólida** es un método sencillo de extracción de líquidos, aire, o incluso lodos, sin usar disolventes.[14] El componente clave es una fibra de sílice fundida recubierta de una fina película, de 10 a 100 μm, de un líquido no volátil, semejante a las fases estacionarias utilizadas en cromatografía de gases. La figura 24.19 muestra una de estas fibras incorporada a la base de una jeringa con un aguja metálica fija. La fibra puede emerger de la aguja y se puede introducir dentro de ella. La figura 24.20 muestra el procedimiento de cómo se expone la fibra a la disolución de la muestra (o al espacio libre sobre un líquido) durante un tiempo, mientras se agita, y si conviene también calentando. Lo mejor es determinar experimentalmente cuánto tiempo se necesita para que la fibra se sature con el analito, y prolongar la extracción durante ese tiempo. Si se acorta el tiempo de extracción, probablemente la concentración de analito en la fibra variará de muestra a muestra. Aun cuando se alcance el equilibrio, en la fibra sólo se extrae una fracción del analito que hay en la muestra. Cuando se extrae del espacio de cabeza, la muestra líquida debe ocupar ~2/3 del vial. Demasiado volumen de espacio de cabeza reduce la eficacia de la extracción.

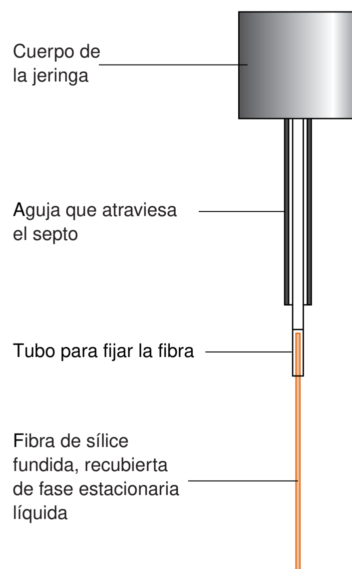


Figura 24.19 Jeringa para microextracción en fase sólida. La fibra de sílice fundida se repliega dentro de la aguja de acero, después de haber recogido la muestra, y cuando se tiene que pinchar la jeringa en un septo.

Una vez tomada la muestra, se repliega la fibra y se introduce la aguja dentro de un cromatógrafo de gases. Se saca la fibra dentro de la guía caliente del inyector, en cuyo interior el analito se desorbe térmicamente de la fibra, y se introduce sin división durante un tiempo fijo. Una concentración por frío (apartado 24.2) concentra (focaliza) el analito desorbido en la cabeza de la columna antes de hacer la cromatografía. Si pasa mucho tiempo entre la toma de muestra y la inyección, se debe pinchar la aguja en un septo, para mantener la muestra perfectamente sellada. La figura 24.21 muestra un cromatograma de productos de guerra química, que actúan sobre el sistema nervioso, aislados de agua de mar por microextracción en fase sólida, y detectados con un detector de nitrógeno-fósforo. El cromatograma puede parecer demasiado simple, pero eso es debido a que el detector sólo responde a compuestos que contienen N y P.

En una microextracción, la cantidad de analito (m, μg) absorbido en una fibra recubierta vale

Masa de analito extraído:
$$m = \frac{KV_f C_0 V_s}{KV_f + V_s} \tag{24.3}$$

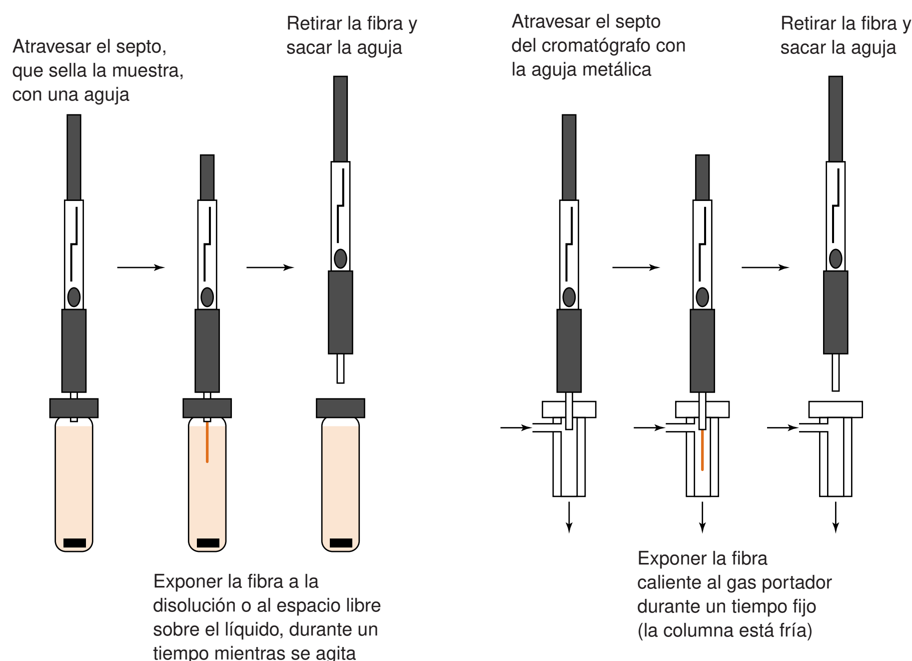


Figura 24.20 Toma de muestra mediante microextracción en fase sólida y desorción del analito de la fibra recubierta, para su introducción en un cromatógrafo de gases. [Tomado de Supelco Chromatography Products catalog, Bellefonte, PA.]

donde V_f es el volumen de la película de la fibra, V_s es el volumen de la disolución de la que se extrae, y C_0 es la concentración inicial (μg/mL) de la disolución que se extrae. K es el coeficiente de reparto del soluto entre la película y la disolución: $K = C_f/C_s$, donde C_f es la concentración del soluto en la película y C_s la concentración en la disolución. Si se extrae un volumen grande de disolución, tal que $V_s >> KV_f$, la ecuación se reduce a $m = KV_fC_0$. Es decir, la masa extraída es proporcional a la concentración del analito en la disolución. Para hacer un análisis cuantitativo se construye una curva de calibrado haciendo extracciones de disoluciones conocidas. En microextracción en fase sólida también son útiles el patrón interno y la adición de patrón.

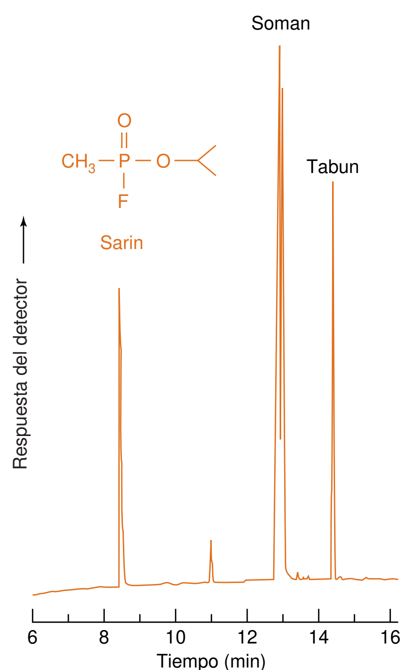
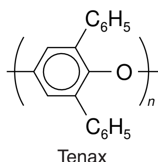


Figura 24.21 Cromatograma de gases de productos de guerra química aislados de agua de mar por microextracción en fase sólida durante 30 min, a la que se ha añadido 60 nL de cada producto por litro de agua (60 ppb en volumen). La fibra tiene un recubrimiento de copoli(dimetilsiloxano/divinilbenceno) de 65 μm de espesor. El detector de nitrógeno-fósforo tiene un límite de detección de 0,05 ppb. Los analitos se desorbieron de la fibra durante 2 min a 250 °C, y se inyectaron en el cromatógrafo sin división. La temperatura de la columna era de 30 °C durante la desorción, y después fue subiendo a razón de 10 °C/min durante la cromatografía. La columna tenía 0,32 mm de diámetro y 30 m de longitud, y un recubrimiento de $(\text{fenil})_{0,05}(\text{metil})_{0,95}$ polisiloxano de 1 μm de espesor. El soman tiene un pico desdoblado en dos, porque tiene dos isómeros. [Tomado de H. Å. Lakso y W. F. Ng, «Determination of Chemical Warfare Agents in Natural Water Samples by Solid-Phase Microextraction», *Anal. Chem.,* **1997**, *69*, 1866.]

El método de **purga y trampa** sirve para separar analitos volátiles de líquidos o sólidos (como agua subterránea o suelos), concentrarlos e introducirlos en un cromatógrafo de gases. A diferencia de la microextracción, que sólo aísla una porción del analito que hay en la muestra, el objetivo de este método es aislar el 100% del analito de la muestra. La separación total de analitos polares de matrices polares puede ser muy difícil.



La figura 24.22 muestra un aparato para medir componentes volátiles del aroma de bebidas carbónicas de cola. Para ello se hace burbujear He, como gas de purga, mediante una aguja de acero inoxidable, a través de la cola, colocada en el vial de muestras, calentado a 50 °C para ayudar a la evaporación de los analitos. El gas de purga que sale del vial pasa por un tubo de adsorción, que contiene tres capas de compuestos adsorbentes, de poder adsorbente cada vez mayor. Por ejemplo, el adsorbente moderado podría ser uno no polar, fenilmetilpolisiloxano, el adsorbente algo más fuerte, el polímero Tenax, y el adsobente más fuerte, tamices moleculares de carbono.

Se necesita determinar el tiempo y la temperatura necesaria para purgar el 100% del analito de la muestra, mediante varios ensayos independientes de control.

Durante el proceso de purga y trampa de la figura 24.22, el gas fluye por el tubo adsorbente desde el extremo A al extremo B. Después de arrastrar todo el analito de la muestra hasta el tubo de adsorción, se invierte el sentido del flujo, haciéndolo ir de B a A, y se purga la trampa a 25 °C para eliminar toda el agua y cualquier otro disolvente que puedan tener los adsorbentes. La salida A del tubo de adsorción se conecta entonces con el inyector de un cromatógrafo de gases, funcionando sin división, y la trampa se calienta a unos 200 °C. Los analitos desorbidos penetran en la columna del cromatógrafo, donde se concentran en una trampa fría. Una vez se ha completado la desorción de la trampa, se calienta la columna cromatográfica para iniciar la separación.

La nave espacial Cassini, que se lanzó en 1997, llegó a Saturno en 2004. La sonda Huygens se separó de la nave Cassini, y descendió en paracaídas a través de la atmósfera de la luna de Saturno, Titán. Esta sonda tenía dos trampas de carbón adsorbente. Una trampa adsorbía los hidrocarburos desde C2 hasta C8, y la otra adsorbía gases «permanentes», como H_2, He, CH_4, NH_3 y gases nobles. Los gases se desorbieron térmicamente y se analizaron en la nave mediante cromatografía de gases/espectrometría de masas.

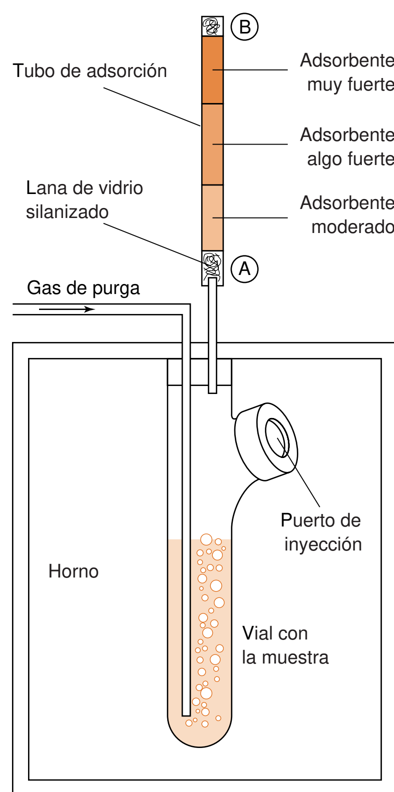


Figura 24.22 Aparato de purga y trampa para extraer sustancias volátiles de un líquido o un sólido mediante una corriente de gas.

24.5 Puesta a punto de un método en cromatografía de gases

Dada la cantidad de parámetros que hay que fijar en cromatografía de gases, ¿existe un procedimiento lógico para seleccionar un procedimiento para resolver un problema concreto? En general, existen muchas soluciones satisfactorias. En este apartado se comentan normas generales para seleccionar el método que se tiene que usar.[15] El orden como se deben tomar las decisiones es considerar: (1) lo que se pretende en el análisis, (2) la preparación de muestra, (3) el detector, (4) la columna y (5) la inyección.

Objetivo del análisis

¿Qué se busca con el análisis? ¿Es la identificación cualitativa de los componentes de una mezcla? ¿Se precisa una separación de gran resolución entre todos los componentes, o simplemente de una sola porción del cromatograma? ¿Se puede sacrificar la resolución para ganar en rapidez? ¿Se necesita un análisis cuantitativo de uno o de muchos componentes? ¿Se necesita una gran precisión? ¿Se encuentran los analitos en concentración suficiente o se necesitan técnicas especiales (preconcentración y un detector muy sensible) para análisis de ultratrazas? Cada uno de estos factores conduce a ciertos compromisos a la hora de seleccionar técnicas.

Preparación de muestra

La clave del éxito para analizar por cromatografía una muestra compleja es su purificación antes de introducirla en la columna. En el apartado anterior se describieron la microextracción y la purga y trampa como dos métodos para aislar componentes volátiles de matrices complejas. Otros métodos son la extracción líquida, la extracción con fluidos supercríticos, la extracción en fase sólida y la desorción térmica de materiales sólidos, la mayoría de los cuales se describen en el capítulo 28. Estas técnicas aíslan los analitos de interés de las sustancias interferentes, y pueden concentrar analitos hasta valores detectables. Si no se purifican las muestras, los cromatogramas podrían estar constituidos por «bosques» de picos

sin resolver, y las sustancias no volátiles inutilizarían la columna cromatográfica, que es cara.

Selección del detector

El paso siguiente es elegir un detector para la cromatografía. ¿Se necesita información sobre todo lo que hay en la muestra, o se necesita un detector específico para un elemento o un grupo de elementos en particular?

Orden decisiones:

1. finalidad del análisis
2. preparación de muestra
3. detector
4. columna
5. inyección

El detector de aplicación más general para una cromatografía con columna tubular abierta es un espectrómetro de masas. La ionización de llama es probablemente el detector más popular, pero responde sobre todo a hidrocarburos, y tal como muestra la tabla 24.5, no es tan sensible como el detector de captura electrónica, el de nitrógeno-fósforo, o los de quimiluminiscencia. El detector de ionización de llama exige que la muestra contenga ≥10 ppm de cada analito, si la inyección se hace con división. El detector de conductividad térmica es la forma más general de detectar toda clase de compuestos, pero no es bastante sensible en columnas tubulares de pequeño calibre de alta resolución.

Los detectores sensibles para análisis de ultratrazas responden a una clase limitada de analitos. El detector de captura electrónica es específico de moléculas que contienen halógenos, carbonilos conjugados, nitrilos y nitrocompuestos. Cuando se usa inyección con división, la muestra debe contener ≥100 ppb de cada analito, si se usa un detector de captura electrónica. El detector de fotoionización puede ser específico de compuestos aromáticos y compuestos no saturados. El detector de nitrógeno-fósforo da mayor respuesta a compuestos que contienen alguno de estos elementos, pero también responde a los hidrocarburos. Los detectores de quimiluminiscencia de azufre y nitrógeno responden sólo a estos elementos. Los detectores de fotometría de llama son específicos para algunos elementos, como S, P, Pb o Sn. Se puede elegir alguno de estos detectores específicos para simplificar el cromatograma, porque no responden a todo lo que se eluye.

Si se necesita información cualitativa sobre la identidad de los eluatos, una buena elección son los espectrómetros de masas o el de infrarrojos. El detector de infrarrojos, al igual que el detector de conductividad térmica, no es bastante sensible para trabajar con columnas tubulares de pequeño calibre de gran resolución.

Selección de columna

Las elecciones básicas son de fase estacionaria, de diámetro y longitud de columna, y de espesor de fase estacionaria. La fase estacionaria más útil es una no polar, como alguna de la tabla 24.1. Una fase estacionaria de polaridad intermedia podrá llevar a cabo más separaciones que una columna no polar. Para compuestos muy polares puede ser necesaria una fase estacionaria muy polar. La separación de isómeros ópticos o isómeros geométricos muy semejantes precisan fases estacionarias especiales.

La tabla 24.6 muestra que existen pocas combinaciones sensatas de diámetro de columna y espesor de película. Para lograr la máxima resolución se precisan columnas estrechas, con espesores de fase estacionaria muy finos. Esta combinación minimiza la resistencia a la transferencia de masa (el término C de la ecuación de van Deemter, ecuación 23.33), tanto en la fase móvil como en la estacionaria, reduciendo así la altura de plato. Película fina y columnas estrechas son especialmente adecuadas para separar mezclas de compuestos de alto punto de ebullición, que se retienen demasiado en columnas de película gruesa. Los tiempos de retención breves permiten análisis muy rápidos. Sin embargo, las columnas estrechas de películas finas tienen una capacidad de muestra muy pequeña, necesitan detectores de gran sensibilidad (el de ionización de llama puede que no sea adecuado), no retienen bien los compuestos de punto de ebullición bajo, y podrían verse afectadas por la exposición de los sitios activos de la sílice.

Las columnas estrechas de película gruesa de la tabla 24.6 constituyen un buen compromiso entre resolución y capacidad de muestra. Pueden usarse con la mayoría de los detectores (excepto, en general, de los de conductividad térmica o de infrarrojos) y con compuestos muy volátiles. Los tiempos de retención son mayores que los de columnas de película fina. Cuando se usan detectores de conductividad térmica o de infrarrojos se precisan columnas anchas de película gruesa. Éstas tienen gran capacidad de muestra, y pueden separar compuestos muy volátiles, pero dan baja resolución y tienen tiempos de retención grandes.

Tabla 24.6 Comparación de columnas usadas en cromatografía de gases[15]

Descripción	Estrechas de película fina	Estrechas de película gruesa	Anchas de película gruesa
Diámetro interior	0,10–0,32 mm	0,25–0,32 mm	0,53 mm
Espesor de película	~0,2 μm	~1–2 μm	~2–5 μm
Ventajas	Resolución alta Análisis de trazas Separaciones rápidas Bajas temperaturas Eluyen compuestos de punto de ebullición alto	Buena capacidad Buena resolución (4 000 platos/m) Fácil de usar Retiene compuestos volátiles Buenas para espectrometría de masas	Capacidad alta (100 ng/soluto) Buenas para detectores de conductividad e infrarrojos Técnicas sencillas de inyección
Desventajas	Capacidad baja (≤1 ng por soluto) Requiere detectores de gran sensibilidad (no, espectrometría de masas) Actividad superficial de la sílice expuesta	Resolución moderada Tiempos de retención elevados en compuestos de alto punto de ebullición	Resolución baja (500–2 000 platos/m) Tiempos de retención elevados en compuestos de alto punto de ebullición

Para mejorar la resolución, usar:
- una columna más larga
- una columna más estrecha
- una fase estacionaria más fina
- otra fase estacionaria

Si una columna cumple la mayoría de los objetivos, pero no tiene suficiente resolución, se puede usar una columna más larga del mismo tipo. Duplicando la longitud de la columna, se duplica el número de platos, y según la ecuación 23.30, la resolución aumenta en un factor de $\sqrt{2}$. No es éste necesariamente el mejor modo de aumentar la resolución, porque duplica el tiempo de retención. Usando una columna más estrecha o película de fase estacionaria más fina la resolución aumenta sin la penalización de aumento de tiempo de retención. Si se cambia la fase estacionaria, cambia completamente la retención relativa de los diferentes compuestos (α en la ecuación 23.30), y puede ser que así se resuelvan los compuestos que interesa separar.

Si se ha medido la resolución de unos pocos componentes clave de una mezcla variando un pequeño número de condiciones, se puede utilizar un software comercial para optimizar las condiciones de una mejor separación (como la programación de temperatura y de presión).[16] En un futuro próximo se prevé que se puedan conseguir separaciones mucho mejores acoplando dos columnas diferentes en serie, con un control programado de caudales (presión) en cada una de ellas *durante* la separación.[17]

Elección del modo de inyección

Inyección con división:
- muestra concentrada
- resolución alta
- muestras sucias (usar guías con adsorbente)
- puede provocar descomposición térmica

Inyección sin división:
- muestra diluida
- resolución alta
- precisa trampa de disolvente o trampa fría

La última decisión importante es cómo inyectar la muestra. Cuando la concentración del analito es alta o se analizan gases, el mejor modo de hacerlo es por *inyección con división.* Para análisis cuantitativo resulta muy pobre. Durante la inyección se pueden perder componentes volátiles. La inyección con división da una gran resolución y puede tratar muestras complejas, si se añade un lecho de adsorbente en la guía del inyector. Los compuestos térmicamente inestables se pueden descomponer durante la inyección a temperatura alta.

Se precisa una *inyección sin división* cuando las disoluciones son muy diluidas. Da gran resolución, pero es pobre en análisis cuantitativo, porque se pueden perder compuestos menos volátiles durante la inyección. Es mejor que el modo con división para compuestos de moderada estabilidad térmica, porque la temperatura de inyección es menor. La inyección sin división introduce la muestra lentamente en la columna, de modo que se

requiere una trampa de disolvente o una trampa fría. Por tanto, la inyección sin división no se puede usar en cromatografía isoterma. Las muestras que contienen menos de 100 ppm de cada analito se pueden analizar con columnas de un grosor de película de <1 μm con inyección sin división. Las muestras que contienen entre 100 y 1000 ppm de cada analito requieren columnas de ≥ 1 μm de grosor de película.

En análisis cuantitativo, y en el caso de compuestos sensibles térmicamente, es mejor la *inyección en columna.* Estrictamente, es una técnica de resolución baja, y no puede usarse con columnas cuyo diámetro interior sea menor que 0,25 mm. Puede utilizarse con disoluciones diluidas y concentradas, y con volúmenes relativamente grandes o pequeños. Los demás requisitos de columna son los mismos que en inyección sin división.

Inyección en columna:
- óptima para análisis cuantitativo
- compuestos térmicamente sensibles
- resolución baja

Términos importantes

Co-cromatografía
Columna empaquetada
Columna tubular abierta
Concentración por frío
Condensación de disolvente
Cromatografía de gases
Detección de iones seleccionados
Detección de una reacción seleccionada
Detector de captura electrónica
Detector de conductividad térmica
Detector de ionización de llama
Gas portador
Índice de retención
Inyección con división
Inyección en columna
Inyección sin división
Microextracción en fase sólida
Preparación de muestra
Programación de temperatura
Purga y trampa
Septo
Tamiz molecular

Resumen

La cromatografía de gases utiliza una fase móvil gaseosa para hacer pasar un líquido volátil o un soluto gaseoso por una fase estacionaria que se encuentra dentro de una columna tubular abierta o sobre un soporte sólido. Las columnas tubulares abiertas largas y estrechas tienen poca capacidad, pero permiten excelentes separaciones. Las columnas tubulares abiertas de sílice fundida pueden ser de pared recubierta, recubiertas de soporte y de capa porosa. Las columnas empaquetadas tienen gran capacidad, pero una resolución limitada. Las fases estacionarias retienen, sobre todo, los solutos de polaridad semejante ("lo semejante disuelve a lo semejante"). Las fases estacionarias sólidas pueden ser de carbón poroso, alúmina y tamices moleculares. El índice de retención mide los tiempos de salida o elución en relación con el de los alcanos. La programación de temperatura o de presión reduce los tiempos de elución de los componentes fuertemente retenidos. Sin comprometer la eficacia de la separación, se puede aumentar el caudal usando H_2 o He, en lugar de N_2, como gas portador. La inyección con división proporciona separaciones de gran resolución de disoluciones relativamente concentradas. La inyección sin división, que es necesaria en muestras muy diluidas, precisa que se elimine el disolvente, o que se concentren los analitos mediante una trampa fría al principio de la columna (para conseguir bandas estrechas). La inyección en columna es la mejor forma de inyección en análisis cuantitativo, y en el caso de compuestos térmicamente inestables.

El análisis cuantitativo se suele hacer en cromatografía de gases con patrones internos. La co-cromatografía de una muestra auténtica con una desconocida en diferentes columnas es útil para la identificación cualitativa de un pico. Los detectores de espectrometría de masas y de infrarrojos dan información cualitativa, que sirve para identificar compuestos desconocidos. El espectrómetro de masas se ha convertido en el detector más sensible y menos sujeto a interferencias, cuando se emplea detección de iones seleccionados o detección de una reacción seleccionada. La detección por conductividad térmica tiene validez universal, pero no es bastante sensible para columnas tubulares abiertas de diámetro reducido. El detector de ionización de llama es bastante sensible para la mayoría de las columnas, y responde a la mayoría de los compuestos orgánicos. Los detectores de captura electrónica, nitrógeno-fósforo, fotometría de llama, fotoionización, quimiluminiscencia y emisión atómica son específicos de ciertas clases de compuestos o de elementos determinados.

Es preciso decidir la finalidad de un análisis antes de diseñar un método analítico. La clave del éxito en cromatografía es tener una muestra «limpia» (lo más pura posible). La microextracción en fase sólida y la técnica de purga y trampa son métodos de preparación de muestras que aíslan los componentes volátiles de muestras complejas. Una vez escogido el método de preparación de muestra, para diseñar un método hay que tomar las siguientes decisiones, por este orden: seleccionar un detector, una columna, y un método de inyección.

Ejercicios

24.A. ***a)*** Cuando se analizó por cromatografía de gases una disolución que contenía 234 mg de butanol (MF 74,12) y 312 mg de hexanol (MF 102,17) en 10,0 mL, las áreas relativas de los picos butanol:hexanol fueron = 1,00:1,45. Considerando al butanol como el patrón interno, hallar el factor de respuesta del hexanol.

b) Usar la ecuación 24.2 para estimar las áreas de los picos del butanol y del hexanol en el cromatograma de gases de la página siguiente.

c) La disolución con la que se obtuvo el cromatograma contenía 112 mg de butanol. ¿Cuánto hexanol había en la disolución?

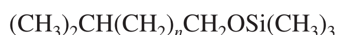
***d*)** ¿Cuál es la principal fuente de incertidumbre en este problema? ¿Qué incertidumbre tiene?

24.B. Cuando se separaron por cromatografía de gases 1,06 mmol de 1-pentanol y 1,53 mmol de 1-hexanol, dieron picos de áreas relativas de 922 y 1570 unidades, respectivamente. Cuando se añadió 0,57 mmol de pentanol a una muestra problema que contenía hexanol, las áreas relativas de los picos cromatográficos fueron 843:816 (pentanol:hexanol). ¿Cuánto hexanol contenía la muestra problema?

24.C. ***a*)** Según la tabla 24.3, la 2-pentanona tiene un índice de retención de 987 en una columna de poli(etilenglicol), también llamado Carbowax. ¿Entre qué dos cadenas lineales de hidrocarburos se eluye la 2-pentanona?

***b*)** Un soluto no retenido se eluye de una columna a los 1,80 min. El decano ($C_{10}H_{22}$) eluye a los 15,63 min, y el undecano ($C_{11}H_{24}$) a los 17,22 min. ¿Cuál es el tiempo de retención de un compuesto cuyo índice de retención es 1050?

24.D. En una serie homóloga de compuestos (es decir, de estructuras semejantes, pero que difieren en el número de grupos CH_2 en la cadena), el log t_r' de ordinario es función lineal del número de átomos de carbono. Se sabe que un compuesto es miembro de la familia



$$(CH_3)_2CH(CH_2)_nCH_2OSi(CH_3)_3$$

***a*)** A partir de los tiempos de retención que se dan, construir un gráfico de log t_r' frente a n y estimar el valor de n en la fórmula química.

$n = 7$	4,0 min	CH_4	1,1 min
$n = 8$	6,5 min	compuesto desconocido	42,5 min
$n = 14$	86,9 min		

***b*)** Calcular el factor de capacidad del compuesto desconocido.

24.E. La resolución de dos picos depende del número de platos de la columna (N), la retención relativa de dos sustancias (α) y los factores de capacidad, dados por la ecuación 23.30. Supongamos que se tienen dos picos con una resolución de 1,0, y se desea aumentar la resolución a 1,5 con una separación hasta la línea base para un análisis cuantitativo (figura 23.10).

***a*)** Si se puede aumentar la resolución a 1,5 sólo aumentando la longitud de la columna, ¿en qué factor se debe aumentar la longitud de la columna? Si el caudal el constante, ¿qué aumento de separación se conseguirá cuando aumente la longitud?

***b*)** Se puede cambiar la retención relativa escogiendo una fase estacionaria distinta. Si α era 1,016, ¿qué valor debe tener α para conseguir una resolución de 1,5? Si se estuviera separando dos alcoholes con (difenil)$_{0,05}$(dimetil)$_{0,95}$polisiloxano (tabla 24.1), ¿qué fase estacionaria se escogería para aumentar α? ¿Afectará este cambio al tiempo necesario para hacer la cromatografía?

***c*)** Se puede aumentar los factores de capacidad usando una fase estacionaria más gruesa. Suponer que los factores de capacidad de los dos componentes son $k_1' \approx k_2' \approx k_m' \equiv k' = 3$. ¿Es posible aumentar k' lo suficiente como para obtener la resolución deseada?

Problemas

24.1. ***a*)** ¿Qué ventajas aporta la programación de temperatura en cromatografía de gases?

***b*)** ¿Y la programación de presión?

24.2. ***a*)** ¿Qué ventajas y desventajas relativas tienen las columnas empaquetadas y las tubulares abiertas en cromatografía de gases?

***b*)** Explicar la diferencia que existe entre columnas tubulares de pared recubierta, recubiertas de soporte y de capa porosa.

***c*)** ¿Qué ventajas tiene una fase estacionaria enlazada en cromatografía de gases?

24.3. ***a*)** ¿Por qué las columnas tubulares abiertas dan mayor resolución que las columnas empaquetadas en cromatografía de gases?

***b*)** ¿Por qué en cromatografía de gases el H_2 y el He permiten mayores caudales que el N_2, sin pérdida de eficacia de la columna (figura 24.8)?

24.4. ***a*)** ¿Cuándo conviene usar la inyección con división, sin división o en columna, en cromatografía de gases?

***b*)** Explicar cómo se condensa el disolvente y cómo se concentra por frío cuando se inyecta sin división.

24.5. ¿A qué clase de analitos responden los siguientes detectores usados en cromatografía de gases?

***a*)** conductividad térmica
***b*)** ionización de llama
***c*)** captura electrónica
***d*)** fotometría de llama
***e*)** de nitrógeno-fósforo
***f*)** quimiluminiscencia de azufre
***g*)** emisión atómica
***h*)** espectrómetro de masas

24.6. ¿Por qué el detector de conductividad térmica responde a todos los analitos excepto al gas portador? ¿Por qué no es de aplicación general el detector de ionización de llama?

24.7. Explicar qué se muestra en un cromatograma reconstruido de iones totales, en la detección de iones escogidos y en la detección de una reacción seleccionada. ¿Qué técnica es más selectiva y cuál es menos selectiva? ¿Por qué?

24.8. Usando la tabla 24.3, predecir el orden de elución de los siguientes compuestos, en columnas que contienen ***a*)** poli(dimetilsiloxano), ***b*)** (difenil)$_{0,35}$(dimetil)$_{0,65}$polisiloxano y ***c*)** poli(etilenglicol): hexano, heptano, octano, benceno, butanol y 2-pentanona.

24.9. Usando la tabla 24.3, predecir el orden de elución de los siguientes compuestos, en columnas que contienen ***a*)** poli(dimetilsiloxano), ***b*)** (difenil)$_{0,35}$(dimetil)$_{0,65}$polisiloxano y ***c*)** poli(etilenglicol):

1. 1-pentanol (n-$C_5H_{11}OH$, p. de eb. 138 °C)
2. 2-hexanona ($CH_3C(=O)C_4H_9$, p. de eb. 128 °C)
3. heptano (n-C_7H_{16}, p. de eb. 98 °C)
4. octano (n-C_8H_{18}, p. de eb. 126 °C)
5. nonano (n-C_9H_{20}, p. de eb. 151 °C)
6. decano (n-$C_{10}H_{22}$, p. de eb. 174 °C)

24.10. Este problema repasa conceptos del capítulo 23. Un soluto pasa por una columna cromatográfica sin ser retenido en 3,7 min, y un analito necesita 8,4 min.

a) Hallar el tiempo de retención ajustado y el factor de capacidad del analito.

b) El volumen de la fase móvil es cuatro veces mayor que el de la fase estacionaria. Hallar el coeficiente de reparto del analito.

24.11. Si los tiempos de retención de la figura 23.7 son 1,0 min para CH_4, 12,0 min para el octano, 13,0 min para un compuesto desconocido, y 15,0 min para el nonano, hallar el índice de retención de Kovats del compuesto desconocido.

24.12. El tiempo de retención depende de la temperatura (T) según la ecuación $\log t'_r = (a/T) + b$, donde a y b son constantes propias de un compuesto y una columna dada. Se eluye un compuesto de una columna de cromatografía de gases a un tiempo de retención ajustado $t'_r = 15{,}0$ min, para una temperatura de columna 373 K. A 363 K, $t'_r = 20{,}0$ min. Hallar los parámetros a y b, y predecir t'_r a 353 K.

24.13. ¿Para qué se derivatiza en cromatografía? Dar un ejemplo.

24.14. Explicar en qué consiste la microextracción en fase sólida. ¿Por qué se necesita una trampa fría durante la inyección con esta técnica? ¿Se extrae en la fibra todo el analito de una muestra desconocida en una microextracción en fase sólida?

24.15. ¿Por qué se usa la inyección sin división cuando se prepara la muestra mediante purga y trampa?

24.16. ¿Cuál es el orden de decisiones a tomar cuando se pone a punto un método de cromatografía de gases?

24.17. ***a***) ¿Por qué es ilógico usar de fase estacionaria de película fina (0,2 μm) con una columna tubular abierta ancha (0,53 mm)?

b) Supongamos una columna estrecha (0,25 mm de diámetro), de película delgada (0,10 μm), y que tiene 5000 platos por metro. Supongamos otra columna ancha (0,53 mm de diámetro), de película gruesa (5,0 μm) que tiene 1500 platos por metro. La densidad de la fase estacionaria es aproximadamente de 1,0 g/mL. ¿Qué cantidad de fase estacionaria hay en la columna por unidad equivalente de un plato teórico? ¿Cuántos nanogramos de analito se pueden inyectar en cada columna, si la masa del analito no puede superar en más de 1% la masa de fase estacionaria por longitud de plato teórico?

24.18. ¿Cómo se puede mejorar la resolución entre dos picos próximos en cromatografía de gases?

24.19. ***a***) Cuando se analizó una disolución de 10,0 mL que contenía 234 mg de pentanol (MF 88,15) y 237 mg de 2,3-dimetil-2-butanol (MF 102,17), la relación de áreas de los picos de pentanol:2,3-dimetil-2-butanol fue 0,913:1,00. Suponiendo que el pentanol es el patrón interno, hallar el factor de respuesta del 2,3-dimetil-2-butanol.

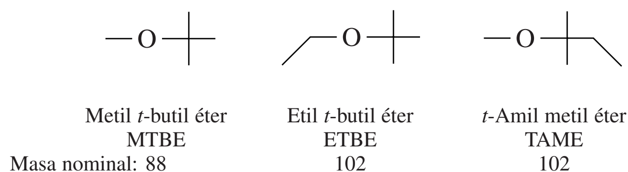
b) Teniendo presente el cromatograma del ejercicio 24.A, usar la ecuación 24.2 para estimar las áreas de los picos del pentanol y del 2,3-dimetil-2-butanol en la figura 24.3.

c) Si la concentración del pentanol, usado como patrón interno, en la disolución desconocida fue 93,7 mM, hallar la concentración del 2,3-dimetil-2-butanol.

24.20. Una disolución patrón que contenía yodoacetona $6{,}3 \times 10^{-8}$ M y p-diclorobenceno $2{,}0 \times 10^{-7}$ M, usado como patrón interno, originó picos de área de 395 y 787 unidades, respectivamente, en cromatografía de gases. Una disolución desconocida de 3,00 mL de yodoacetona se trató con 0,100 mL de p-diclorobenceno $1{,}6 \times 10^{-5}$ M, y se diluyó a 10 mL. Por cromatografía de gases se obtuvieron picos de área 633 y 520, para yodoacetona y p-diclorobenceno, respectivamente. Hallar la concentración de yodoacetona en los 3,00 mL de la disolución desconocida.

24.21. Se analiza por co-cromatografía un compuesto desconocido junto con heptano y decano. Los tiempos de retención ajustados de heptano, decano y desconocido son 12,6 min, 22,9 min y 20,0 min, respectivamente. Teniendo presente que la escala de índices de retención es logarítmica, y que los índices del heptano y decano son 700 y 1000, respectivamente, hallar el índice de retención del compuesto desconocido.

24.22. El aditivo de la gasolina metil *tert*-butil éter (MTBE) ha estado filtrándose en aguas subterráneas desde su introducción en los años 90. El MTBE puede medirse a niveles de partes por billón por microextracción en fase sólida de aguas subterráneas a las que se añade un 25% (p/vol) de NaCl (efecto salino, problema 8.9). Después de la microextracción, los analitos se desorben térmicamente de la fibra en el inyector de un cromatógrafo de gases. La figura (ver página 604) muestra un cromatograma reconstruido de iones totales, y de detección de iones seleccionados de sustancias desorbidas de la fibra de extracción.



	Metil *t*-butil éter MTBE	Etil *t*-butil éter ETBE	*t*-Amil metil éter TAME
Masa nominal:	88	102	102

a) ¿Qué se pretende al añadir NaCl antes de la extracción?

b) ¿Cuál es la masa nominal que se observa en la detección de iones seleccionados? ¿Por qué sólo se observan tres picos?

c) Se adjunta una pequeña lista con los iones mayoritarios, de m/z por encima 50 en el espectro de masas. El pico base (el más alto) está marcado por un asterisco. Dado que el MTBE y TAME tienen un pico intenso a m/z 73, y no hay un pico significativo a m/z 73 para el ETBE, sugerir una estructura para m/z 73. Sugerir estructuras para todos los iones que se encuentran en la tabla.

MTBE	ETBE	TAME
73*	87	87
57	59*	73*
	57	71
		55

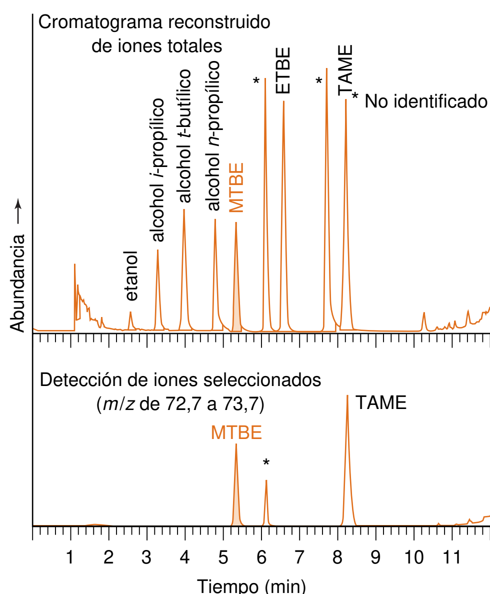
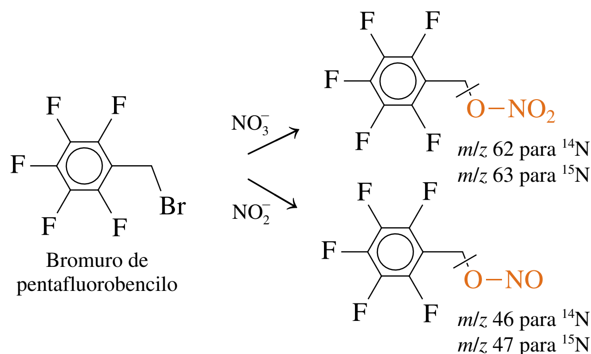


Figura para el problema 24.22.
Cromatograma reconstruido de iones totales y detección de iones seleccionados de un microextracto de fase sólida de aguas subterráneas. Condiciones de la cromatografía: columna de 0,32 mm × 30 m con una película de 5 μm de poli(dimetilsiloxano); temperatura = 50 °C durante 4 minutos, que después se aumenta a 90 °C a razón de 20 °C/min, mantener temperatura durante 3 minutos, y llevar a 200 °C a razón de 40 °C/min. [Tomado de D. A. Cassada, Y. Zhang, D. D. Snow y R. F. Spalding, «Trace Analysis of Ethanol, MTBE, and Related Oxygenate Compounds in Water Using Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography/Mass Spectrometry», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 4654.]

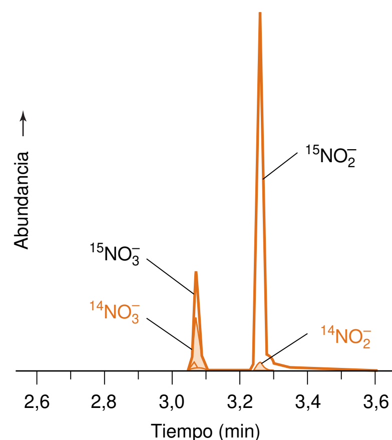
24.23. El óxido nítrico (NO) es un agente de señalización de células, que está involucrado en numerosos procesos fisiológicos, como la vasodilatación, la inhibición de la coagulación y la inflamación. Se ideó un método sensible de cromatografía/espectrometría de masas para medir dos de sus metabolitos, el nitrito (NO_2^-) y el nitrato (NO_3^-), en fluidos biológicos. Como patrones internos se utilizaron $^{15}NO_2^-$ y el $^{15}NO_3^-$, que se añadieron al fluido en concentraciones 80,0 y 800,0 mM, respectivamente. Las sustancias naturales $^{14}NO_2^-$ y $^{14}NO_3^-$, además de los patrones internos, se convirtieron a derivados volátiles en acetona acuosa:



Dado que los fluidos biológicos son tan complejos, los derivados fueron aislados primero mediante cromatografía de líquidos de alta eficacia. Para el análisis cuantitativo, los picos de cromatografía de líquidos correspondientes a los dos productos se inyectaron en un cromatógrafo de gases, se ionizaron mediante ionización química de *iones negativos* (dando picos mayoritarios de NO_2^- y NO_3^-) y los productos se midieron mediante detección de iones seleccionados. Los resultados se muestran en la figura. Si se someten a los patrones internos de ^{15}N a las mismas reacciones y en la misma medida que los analitos de ^{14}N, entonces las concentraciones de los analitos son simplemente

$$[^{14}NO_x^-] = [^{15}NO_x^-](R - R_{blanco})$$

donde R es la proporción de área de pico medida (m/z 46/47 para el nitrito y m/z 62/63 para el nitrato), y R_{blanco} es la relación medida de áreas de pico en un blanco preparado a partir de los mismos tampones y reactivos, pero sin añadir nitrito ni nitrato. En la figura, las relaciones de áreas de pico son m/z 46/47 = 0,062 y m/z 62/63 = 0,538. Las relaciones para el blanco fueron m/z 46/47 = 0,040 y m/z 62/63 = 0,058. Hallar las concentraciones de nitrito y nitrato en la orina.



Cromatograma de iones seleccionados que muestra los iones negativos de m/z 46, 47, 62 y 63, obtenidos mediante derivatización de nitrito y nitrato, más los patrones internos ($^{15}NO_2^-$ y $^{15}NO_3^-$), de una muestra de orina. [Tomado de D. Tsikas, «Derivatization and Quantification of Nitrite and Nitrate in Biological Fluids by Gas Chromatography/Mass Spectrometry», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 4064.]

24.24. *Ecuación de van Deemter para columnas tubulares abiertas.* Esto es una revisión de la ecuación de van Deemter del capítulo 23. La ecuación 23.33 contiene unos términos (A, B y C) que describen tres mecanismos de ensanchamiento de bandas.

a) ¿Qué término es 0 para una columna tubular abierta? ¿Por qué?

b) Expresar el valor de B en términos de propiedades físicas medibles.

c) Expresar el valor de C de magnitudes físicas medibles.

d) La velocidad lineal de flujo que produce una altura de plato mínima (resolución óptima) se halla ajustando a 0 la derivada dH/du_x. Hallar una expresión de la altura mínima de plato en magnitudes físicas medibles usadas en ***b*** y ***c***.

24.25. *Rendimiento teórico en cromatografía de gases.* A medida que disminuye el radio interior de una columna tubular abierta en cromatografía de gases, aumenta la eficacia máxima posible de una columna, y disminuye al mismo tiempo su capacidad de muestra. En el caso de una fase estacionaria de poco espesor, que alcanza el equilibrio rápidamente con el analito, la altura mínima de un plato teórico viene dada por

$$\frac{H_{min}}{r} = \sqrt{\frac{1 + 6k' + 11k'^2}{3(1 + k')^2}}$$

donde r es el radio interior de la columna y k' es el factor de capacidad.

a) Hallar el límite del término de la raíz cuadrada cuando $k' \rightarrow 0$ (soluto no retenido), y $k' \rightarrow \infty$ (soluto infinitamente retenido).

b) Si el radio de la columna es 0,10 mm, hallar H_{min} para los dos casos de ***a***.

c) ¿Cuál es el número máximo de platos teóricos de una columna de 50 m de longitud y 0,10 mm de radio, si $k' = 5{,}0$?

d) La relación ente el factor de capacidad k' y el coeficiente de reparto K (ecuación 23.19) se puede expresar también como $k' = 2tK/r$, donde t es el espesor de la fase estacionaria en una columna de pared recubierta, y r es el radio interior de la columna. Deducir la ecuación $k' = 2tK/r$ y hallar k' si $K = 1000$, $t = 0{,}20$ mm y $r = 0{,}10$ mm.

24.26. Considerar una cromatografía de gases de columna tubular abierta de n-$C_{12}H_{26}$ en una columna de 5% fenil 95% metil polisiloxano de 25 m de longitud × 0,5 mm de diámetro con un espesor de fase estacionaria de 3,0 mm y gas portador de He, a 125 ºC. El factor de capacidad observado del n-$C_{12}H_{26}$ es 8,0. Se hicieron medidas de altura de plato, H (m), a varios valores de velocidad lineal, u_x (m/s). Los datos obtenidos por mínimos cuadrados se ajustan a

$$H = (6{,}0 \times 10^{-5}\ \text{m}^2/\text{s})/u_x + (2{,}09 \times 10^{-3}\ \text{s})u_x$$

A partir de los coeficientes de la ecuación de van Deemter, hallar el coeficiente de difusión del n-$C_{12}H_{26}$ en la fase móvil y en la fase estacionaria. ¿Por qué uno de los coeficientes de difusión es mucho mayor que el otro?

24.27. *Rendimiento de una microextracción en fase sólida.* La ecuación 24.3 da la masa de analito extraído con una fibra en microextracción en fase sólida en función del coeficiente de reparto entre la fibra y la disolución.

a) Una fibra comercial con un recubrimiento de ~100 μm de espesor tiene un volumen de película de $6{,}9 \times 10^{-4}$ mL.[18] Supongamos que la concentración inicial del analito en la disolución es C_0 = 0,10 μg/mL (100 ppb). Usar una hoja de cálculo para construir un gráfico, que represente la cantidad de analito extraída con la fibra en función del volumen de la disolución, para coeficientes de reparto 10 000, 5000, 1000 y 100. Variar el volumen de la disolución de 0 a 100 mL.

b) Evaluar el límite de la ecuación 24.3 cuando V_s es grande con relación a KV_f. ¿Se acerca a este límite la masa extraída en el gráfico construido?

c) ¿Qué porcentaje de analito se extrae de 10,0 mL de disolución si $K = 100$? ¿Y si $K = 10\ 000$?

Prácticas de laboratorio

G. Knupp, P. Kusch y M. Neugebauer, «Identification of Flavor Components in Perfume by Headspace Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry», *J. Chem. Ed.*, **2002**, *79*, 98.

T. M. Olson, A. C. Gonzalez y V. R. Vasquez, «Gas Chromatography Analyses for Trihalomethanes», *J. Chem. Ed.*, **2001**, *78*, 1231.

D. A. Soderman y S. J. Lillard, «Determination of Arson Accelerants by GC-MS», *J. Chem. Ed.*, **2001**, *78*, 1228.

J. L. Zabzdyr y S. J. Lillard, «Determination of Blood Alcohol Content», *J. Chem. Ed.*, **2001**, *78*, 1225.

J. D. Bender, A. J. Catino, III, K. R. Hess, M. E. Lassman, P. A. Leber, M. D. Reinard, N. A. Strotman y C. S. Pike, «A Biochemical GC-MS Application for the Organic Chemistry Laboratory: Determination of Fatty Acid Composition of *Arabidopsis thaliana* Lipids», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 1466.

R. I. Wilson, D. T. Mathers, S. A. Mabury y G. M. Jorgensen, «ELISA and GC-MS as Teaching Tools in the Undergraduate Environmental Analytical Chemistry Laboratory», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 1619.

S. C. Hodgson, R. J. Casey, J. D. Orbell y S. W. Bigger, «Use of a Dynamic Headspace GC-MS Method for the Study of Volatile Organic Compounds in Polyethylene Packaging», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 1631.

R. C. Galipo, A. J. Canhoto, M. D. Walla y S. L. Morgan, «Analysis of Volatile Fragrance and Flavor Compounds by Headspace Solid Phase Microextraction and GC-MS», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 245.

P. B. O'Hara, J. A. Sanborn y M. Howard, «Pesticides in Drinking Water: Project-Based Learning Within the Introductory Chemistry Curriculum», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 1673.

P. Fleurat-Lessard, K. Pointet y M.-F. Renou-Gonnord, «Quantitative Determination of PAHs in Diesel Engine Exhausts by GC-MS», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 962.

A. G. Sykes y G. Caple, «Bridging Native American Culture and Chemistry: Gas Chromatography Experiments That Examine Native Foods», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 392.

J. V. Arena y T. M. Leu, «Deconvolution of Gas Chromatograms with Excel», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 867.

D. T. Quach, N. A. Ciszkowski y B. J. Finlayson-Pitts, «A New GC-MS Experiment for the Undergraduate Instrumental Analysis Laboratory in Environmental Chemistry: Methyl-*t*-butyl Ether and Benzene in Gasoline», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 1595.

R. S. Woosley y D. J. Butcher, «Chemical Analysis of an Endangered Conifer», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 1592.

J. Notestein, N. Hélias, W. E. Wentworth, J. G. Dojahn, E. C. M. Chen y S. D. Stearns, «Qualitative GC Experiment Using Selective Photoionization Detector», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 360.

A. L. Smith, E. J. Thorne y W. Nadler, «Inexpensive Detector for Gas Chromatography», *J. Chem. Ed*., **1998**, *75*, 1129.

J. W. Wong, K. K. Ngim, T. Shibamoto, S. A. Mabury, J. P. Eiserich y H. C. H. Yeo, «Determination of Formaldehyde in Cigarette Smoke», *J. Chem. Ed*., **1997**, *74*, 1100.

R. A. Kjonaas, J. L. Soller y L. A. McCoy, «Identification of Volatile Flavor Components by Headspace Analysis: A Quick and Easy Experiment of Introducing GC/MS», *J. Chem. Ed*., **1997**, *74*, 1104.

M. J. Yang, M. L. Orton y J. Pawliszyn, «Quantitative Determination of Caffeine in Beverages Using a Combined SPME-GC/MS Method», *J. Chem. Ed*., **1997**, *74*, 1130.

L. C. Brazdil, «Oxygenates in Gasoline», *J. Chem. Ed*., **1996**, *73*, 1056.

R. Guisto-Norkus, B. Gounili, P. Wisniecki, J. A. Hubball, S. R. Smith y J. D. Stuart, «An Environmentally Significant Experiment Using GC/MS and GC Retention Indices in an Undergraduate Analytical Laboratory», *J. Chem. Ed*., **1996**, *73*, 1176.

S. E. Kegley, K. J. Hansen y K. L. Cunningham, «Determination of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in River and Bay Sediments», *J. Chem. Ed*., **1996**, *73*, 558.

R. C. Brush y G. W. Rice, «Trihalomethanes Produced in Humic Acid Reactions», *J. Chem. Ed*., **1994**, *71*, A293.

M. E. Jones, «A Simple-to-Build Thermal-Conductivity GC Detector», *J. Chem. Ed*., **1994**, *71*, 995.

W. C. Welch y T. G. Greco, «An Experiment in Manual Multiple Headspace Extraction for Gas Chromatography», **1993**, *70*, 333.

R. J. Kominar, «The Preparation and Testing of a Fused-Silica Gas Chromatography Capillary Column», *J. Chem. Ed*., **1991**, *68*, A249.

C. N. Yarnitzky, «A Sonar Detector for Gas Chromatographs», *J. Chem. Ed*., **1990**, *67*, 712.

R. C. Graham y J. K. Robertson, «Analysis of Trihalomethanes in Soft Drinks», *J. Chem. Ed*., **1988**, *65*, 735.

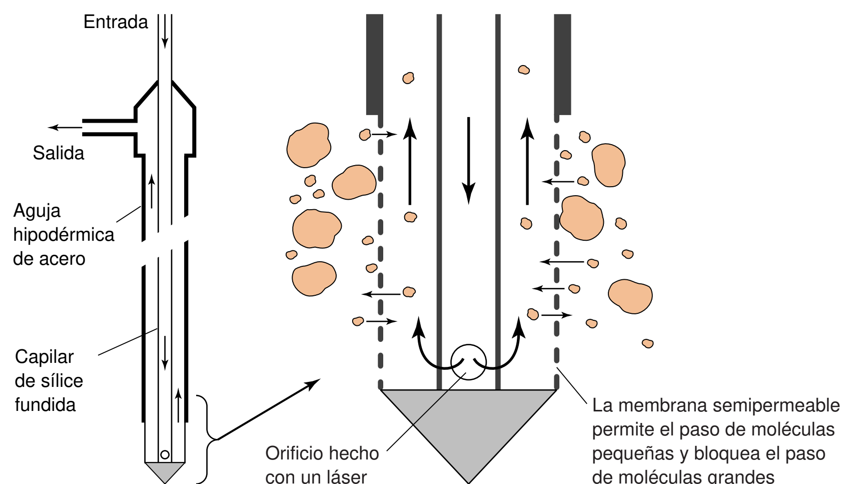
S. L. Tackett, «Determination of Methanol in Gasoline by Gas Chromatography», *J. Chem. Ed*., **1987**, *64*, 1059.

G. W. Rice, «Determination of Impurities in Whiskey Using Internal Standard Techniques», *J. Chem. Ed*., **1987**, *64*, 1055.

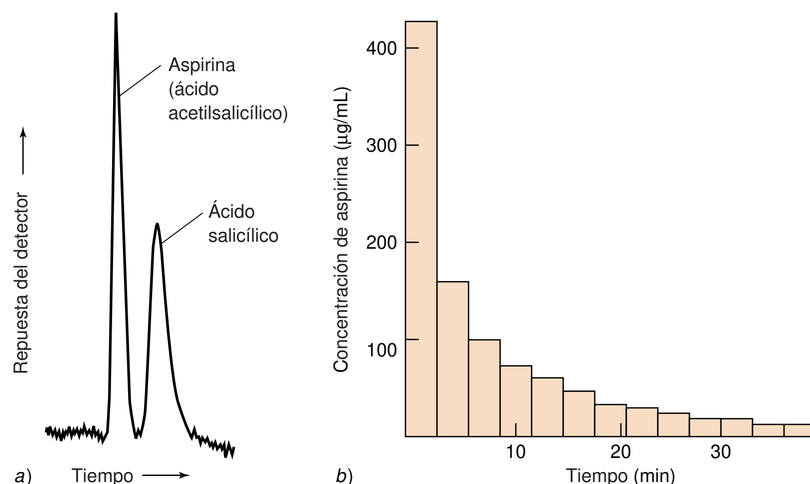
Cromatografía de líquidos de alta eficacia

25

Microdiálisis *in vivo* para medir el metabolismo de fármacos



Sonda de microdiálisis. La figura muestra una ampliación del extremo inferior de la sonda, donde se aprecia una membrana semipermeable que permite el paso de moléculas pequeñas en las dos direcciones, pero impide el paso de moléculas grandes.



***a*) Cromatograma mediante microdiálisis de una muestra de sangre extraída 5 min después de inyectar aspirina. *b*) Concentración de aspirina en sangre en función del tiempo transcurrido después de la inyección.** [Tomado de K. L. Steele, D. O. Scott y C. E. Lunte, «Pharmacokinetic Studies of Aspirin in Rats Using In Vivo Microdialysis Sampling», *Anal. Chim. Acta,* **1991**, *246*, 181.]

La **diálisis** es el proceso de difusión de moléculas pequeñas a través de una *membrana semipermeable* que tiene poros de tamaño suficientemente grande para que pasen moléculas pequeñas, pero no para que pasen moléculas grandes. Una *sonda de microdiálisis* consta de una membrana semipermeable, incorporada al extremo de una aguja hipodérmica, que se puede insertar en un animal. Mediante esta sonda, que dispone de una entrada y una salida, se puede extraer fluido biológico. Las moléculas pequeñas del animal penetran en la sonda por difusión, y se recogen rápidamente en la salida. El fluido que sale de la sonda (*dialisato*) se puede analizar por cromatografía de líquidos.

Los gráficos de la página 607 muestran los resultados de un estudio *in vivo* (dentro del organismo vivo) del metabolismo de la aspirina en una rata. La aspirina se convierte en ácido salicílico por enzimas que hay en la sangre. Para medir la velocidad de conversión, se inyecta aspirina en la rata, y el dialisato obtenido con una sonda de microdiálisis insertada en la vena de la rata se analiza continuamente por cromatografía de líquidos. Si simplemente se sacara sangre para realizar el análisis, la aspirina podría continuar metabolizándose por los enzimas que hay en la sangre. La microdiálisis separa la molécula pequeña de aspirina de las moléculas grandes de enzimas.

La cromatografía de líquidos es importante porque la mayoría de los compuestos no son suficientemente volátiles para que se les pueda aplicar la cromatografía de gases. La **cromatografía de líquidos de alta eficacia (HPLC)** utiliza una presión elevada para forzar al disolvente a que pase por una columna que contiene partículas muy finas, consiguiendo así separaciones de gran resolución.[1,2] El equipo de HPLC que se muestra en la figura 25.1 consta de un sistema de suministro de disolvente, una válvula de inyección de muestra, una columna de alta presión, un detector y un ordenador para controlar el equipo y visualizar los resultados. Actualmente muchos equipos incluyen además un horno para controlar la temperatura de la columna. En este capítulo se describen estos componentes y los factores que rigen la calidad de las separaciones cromatográficas. De momento nos limitaremos a la cromatografía de reparto líquido-líquido y de adsorción líquido-sólido. En el siguiente capítulo veremos la cromatografía de intercambio iónico, de exclusión molecular y de afinidad.

25.1 El proceso cromatográfico

Aumentar la eficacia es equivalente a disminuir la altura del plato (H) en la ecuación de van Deemter (23.33)

$$H \approx A + \frac{B}{u_x} + Cu_x$$

u_x = velocidad del flujo lineal

Para aumentar la eficacia en cromatografía de gases se puede aumentar la velocidad de transferencia de masa entre la fase estacionaria y la fase móvil. En columnas tubulares abiertas, esto se consigue disminuyendo el espesor de la fase estacionaria y reduciendo el diámetro de la columna, de modo que las moléculas se puedan difundir rápidamente de la vena gaseosa a la fase estacionaria que recubre la pared. La difusión en líquidos es 100 veces más lenta que en gases. Por tanto, en cromatografía de líquidos, por lo general, no es factible usar columnas tubulares abiertas, porque el diámetro de la vena líquida del disolvente es demasiado grande para que lo atraviese una molécula de soluto en poco tiempo. La cromatografía de líquidos se hace con columnas empaquetadas.

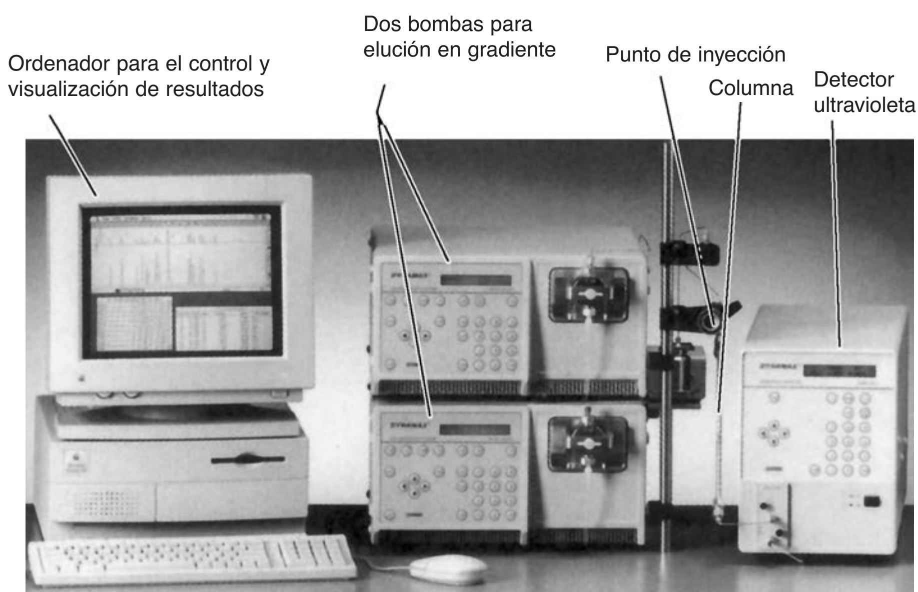


Figura 25.1 Equipo para una cromatografía de líquidos de alta eficacia (HPLC). [Con autorización de Rainin Instrument Co., Emeryville, CA.]

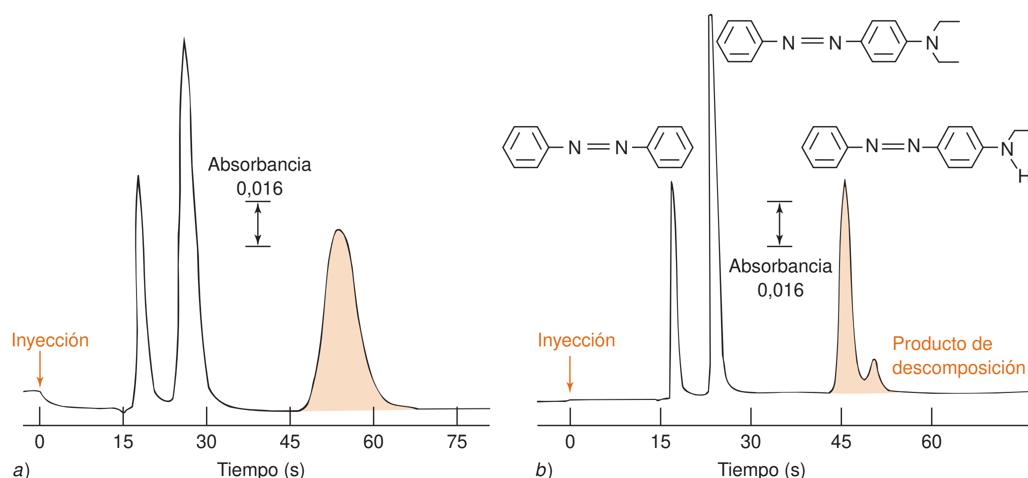


Figura 25.2 Cromatogramas de una misma muestra, obtenidos con una columna empaquetada de partículas de sílice de *a*) 10 μm y *b*) 5 μm de diámetro. [Tomado de R. E. MAJORS, *J. Chromatogr. Sci.*, **1973**, *11*, 88.]

Las partículas pequeñas aseguran mayor eficacia pero requieren mayor presión

La eficacia de una columna empaquetada aumenta al disminuir el tamaño de las partículas de la fase estacionaria. El tamaño típico de las partículas en HPLC es de 3-10 μm. La figura 25.2 ilustra el aumento de resolución que se consigue al disminuir el tamaño de partícula al pasar de 10 a 5 μm. Se puede ver cómo los picos se hacen más estrechos, y cómo se resuelve un pico nuevo del último pico del cromatograma. La figura 25.2 muestra que al disminuir el tamaño de las partículas se reduce la altura de plato, incluso trabajando a caudales altos. En condiciones óptimas (cerca del mínimo en la figura 25.3), el número de platos teóricos de una columna de longitud L (cm) es[1]

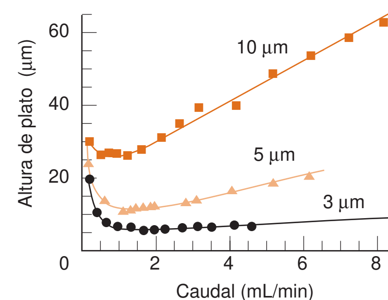


Figura 25.3 Altura de plato en función de la velocidad de flujo, para un tamaño de partícula de fase estacionaria de 10, 5 y 3 μm. [Con autorización de Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT.]

$$N \approx \frac{3\,500\,L\ (\text{cm})}{d_p\ (\mu\text{m})} \quad \textbf{(25.1)}$$

donde d_p es el diámetro de las partículas en micrómetros. Una columna de 15 cm de longitud y con partículas de 5 μm de diámetro puede tener 10^4 platos, aproximadamente. Cuanto más pequeñas son las partículas, mayor es el número de platos.

Una razón por la cual las partículas pequeñas originan mejor resolución es que permiten un flujo más uniforme a través de la columna, reduciendo así el término de camino múltiple (A) de la ecuación de van Deemter (23.33). Otra razón es que el camino que debe recorrer el soluto en su difusión en la fase móvil que hay entre las partículas es del orden del tamaño de las partículas. Cuanto más pequeñas son las partículas, menor es la distancia en la que debe difundirse el soluto en la fase móvil. Este efecto disminuye el término C de la ecuación de van Deemter, correspondiente al tiempo finito de difusión. El caudal óptimo para partículas pequeñas es mayor que para partículas mayores, porque los solutos se difunden a través de distancias menores.

La desventaja que tienen las partículas pequeñas es la resistencia que ofrecen al flujo del disolvente. La cromatografía analítica de alta eficacia precisa presiones de ~7–40 MPa (70–400 bar) para alcanzar caudales de ~0,5–5 mL/min. La tabla 25.1 muestra la eficacia teórica óptima de una columna capilar para HPLC en función del tamaño de partícula. Las partículas más pequeñas dan mejor resolución, y tiempos de elución más cortos. El comportamiento real de partículas de 1,0 μm, con una bomba de alta presión adecuada, proporciona la eficacia predicha.

Al disminuir el tamaño de partícula:

- Aumenta el número de platos
- Aumenta la presión
- Disminuye el tiempo óptimo de elución

Tabla 25.1 **Eficacia en función del diámetro de partícula**

Tamaño de partícula d_p (μm)	Tiempo de retención (min)	Número de platos (N)	Presión requerida (bar)
5,0	30	25 000	19
3,0	18	42 000	87
1,5	9	83 000	700
1,0	6	125 000	2 300

Eficacia teórica de un capilar de un diámetro de 33 μm y 25 cm de largo, para un mínimo de altura de plato, un soluto de factor de capacidad $k' = 2$ y un coeficiente de difusión $6{,}7 \times 10^{-10}$ m²/s, usando como eluyente agua/acetonitrilo.

FUENTE: J. E. MacNair, K. D. Patel y J. W. Jorgenson, «Ultrahigh-Pressure Reversed-Phase Capillary Liquid Chromatography with 1.0-μm Particles», *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 700.

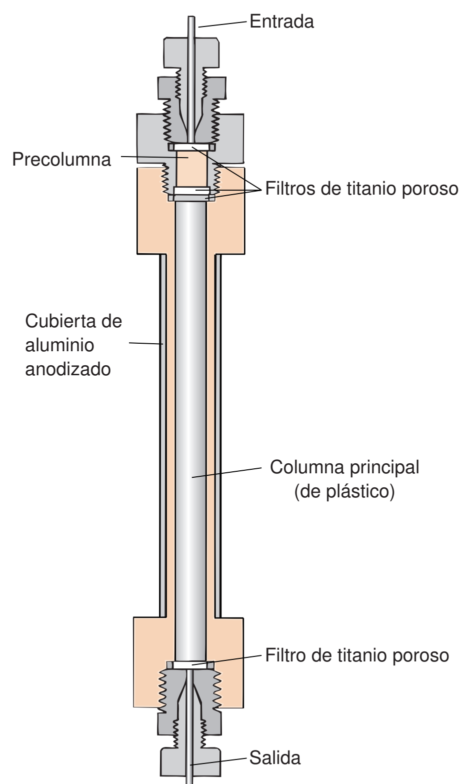


Figura 25.4 Columna de HPLC provista de precolumna cambiable, para retener por adsorción las impurezas de forma irreversible. Las fritas de titanio distribuyen el líquido de forma uniforme por todo el diámetro de la columna. [Con autorización de Upchurch Scientific, Oak Harbor, WA.]

La columna

El equipo HPLC de la figura 25.1 utiliza columnas de acero o de plástico de una longitud de 5–30 cm y un diámetro interior de 1–5 mm (figura 25.4). Las columnas son caras y se degradan con facilidad por el polvo, o las partículas de las muestras o del disolvente. Por eso, se protege la entrada de la columna con una columna corta, la **precolumna**, que contiene la misma fase estacionaria que la columna analítica. Las partículas finas y solutos que se adsorben con fuerza quedan retenidos en la precolumna, que hay que remplazar periódicamente.

Calentando una columna cromatográfica, de ordinario, disminuye la viscosidad del disolvente reduciéndose así la presión requerida o permitiendo un mayor caudal. Al aumentar la temperatura se acortan los tiempos de retención (figura 23.18), y mejora la resolución, porque aumenta la velocidad de difusión de los solutos. Sin embargo, aumentando la temperatura se puede degradar la fase estacionaria y reducir la vida de la columna. Si no se controla la temperatura de la columna, ésta podría fluctuar con la temperatura ambiente. Usando un horno a una temperatura a pocos grados por encima de la temperatura ambiente se mejora la reproducibilidad de los tiempos de retención, y la precisión del análisis cuantitativo.

La fase estacionaria

El soporte más común en HPLC son **partículas microporosas** esféricas de sílice muy pura, que son permeables al disolvente, y que tienen un área superficial de varios centenares de metros cuadrados por gramo (figura 25.5). La sílice, por lo normal, se disuelve en agua a pH superior a 8, por lo que no puede utilizarse por encima de ese pH. Algunas cali-

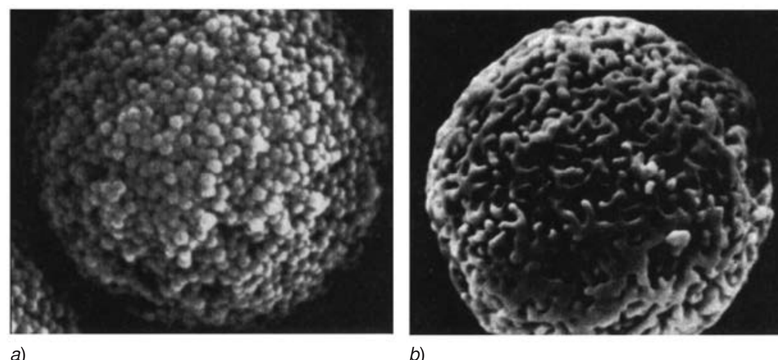


Figura 25.5 Microfotografías electrónicas de barrido de partículas de sílice para cromatografía. *a*) Agregado de partículas esféricas, de un 50% de porosidad y una área superficial de 150 m²/g. *b*) Estructura semejante a un esponja, con un 70% de porosidad y un área superficial de 300 m²/g. Los poros son los accesos al interior de las partículas. En ambos casos, el tamaño nominal de poro es de 10 nm, pero la distribución de tamaños de poro es mayor en la estructura de esponja. La estructura de esponja también es más soluble en disoluciones de bases. [Tomado de Hewlett-Packard Co. y R. E. Majors, *LC-GC* maig de 1997, p. S8.]

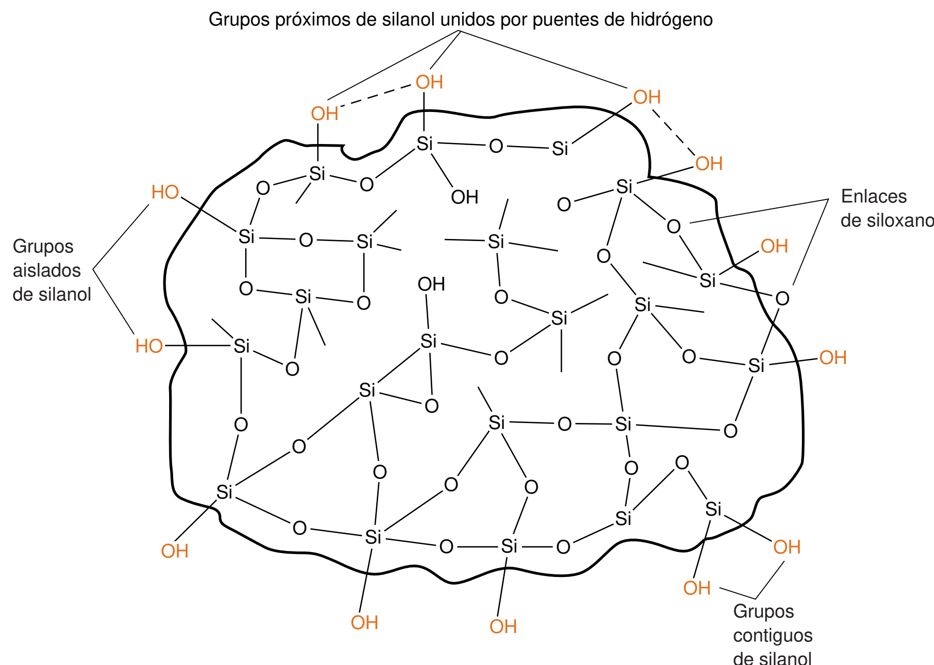


Figura 25.6 Estructura esquemática de gel de sílice. [Tomado de R. E. MAJORS, *LC-GC* mayo de 1997, p. S8.]

dades de sílice son estables hasta pH 9 ó 10. Para analizar por cromatografía compuestos básicos a pH entre 8 y 12, se pueden usar soportes poliméricos, como el poliestireno (figura 26.1). La fase estacionaria está unida covalentemente al polímero.

La superficie de la sílice (figura 25.6) tiene hasta 8 μmoles de grupos silanol (Si—OH) por metro cuadrado. Todos los grupos silanol están prácticamente protonados si el pH es ~2-3. Se disocian formando Si—O⁻ en un amplio intervalo de pH por encima de 3. Los grupos Si—O⁻ superficiales retienen con fuerza las bases protonadas (p. ej. RNH_3^+) y originan colas (figura 25.7).

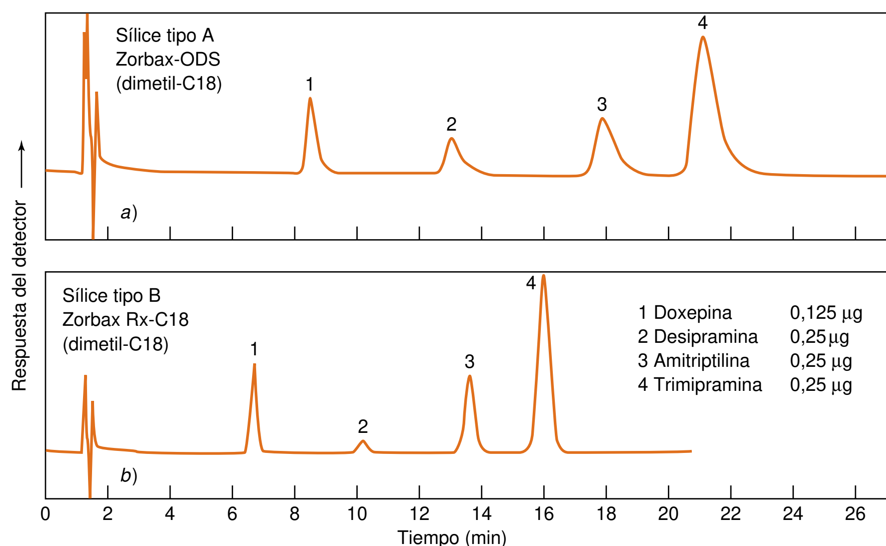
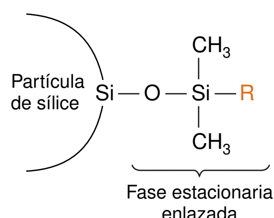
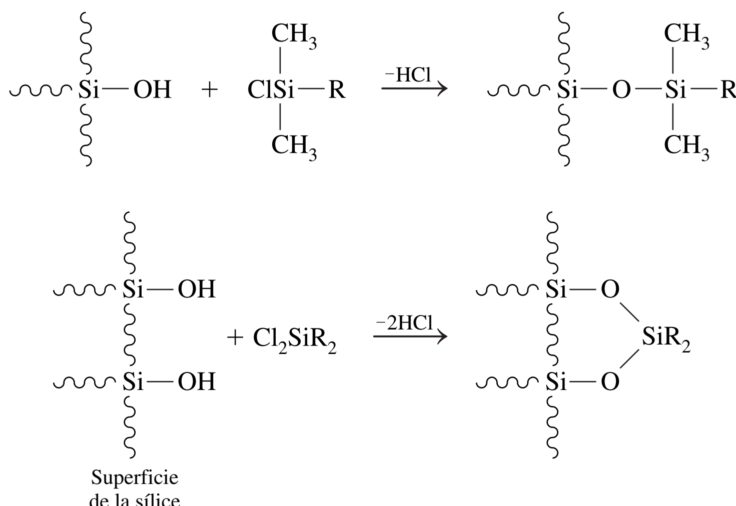


Figura 25.7 Formación de colas en cromatogramas de aminas usando columnas de sílice. *a*) Los soportes habituales de sílice originan picos distorsionados. *b*) La sílice menos ácida, con menos grupos Si—OH, da picos simétricos, con tiempos de retención más cortos. En ambos casos, la cromatografía se hizo con una columna de 0,46 × 15 cm, eluyendo a 1,0 mL/min y a 40 °C, usando como eluyente acetonitrilo 30% v/tampón fosfato sódico (pH 2,5) 70% v, con 0,2% p de trietilamina y 0,2% p de ácido trifluoroacético. El detector usado fue de ultravioleta a 254 nm. Los aditivos trietilamina y ácido trifluoroacético se usan frecuentemente para bloquear los puntos muy adsorbentes, y reducir de este modo las colas. [Tomado de J. J. KIRKLAND, *Am. Lab.*, junio de 1994, p. 28K.]

La sílice pura se puede utilizar como fase estacionaria en cromatografía de adsorción. Más concretamente, en la cromatografía de reparto líquido-líquido, que se lleva a cabo con **fase estacionaria enlazada** covalentemente a la sílice, mediante reacciones tales como



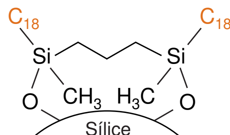


Los grupos residuales de silanol se recubren con grupos de trimetilsilil por reacción con $ClSi(CH_3)_3$, eliminando así los puntos de adsorción polar, que causarían colas.

Fases comunes polares		Fases comunes no polares	
$R = (CH_2)_3NH_2$	amino	$R = (CH_2)_{17}CH_3$	octadecil
$R = (CH_2)_3C{\equiv}N$	ciano	$R = (CH_2)_7CH_3$	octil
$R = (CH_2)_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$	diol	$R = (CH_2)_3C_6H_5$	fenil

La fase estacionaria de octadecilo (C_{18}) es con mucho la más usada en HPLC. Se la designa frecuentemente como ODS, abreviatura de octadecilsilano.

La fase estacionaria C_{18} bidentada es estable en el intervalo de pH 6-11,5.[4]



Hay ~4 μmol de grupos R por metro cuadrado de soporte, con muy poca pérdida de fase estacionaria de la columna durante una cromatografía. Para separar isómeros ópticos, existen en el comercio muchos grupos R ópticamente activos, como el que se indica en el ejercicio 25.B.[3]

El enlace siloxano (Si—O—SiR) se hidroliza por debajo de pH 2, de modo que la HPLC con una fase enlazada en soporte de sílice está limitada al intervalo de pH 2-8. Si los átomos de silicio se enlazan con grupos voluminosos isobutilo (figura 25.8), el enlace Si—O—Si se hace menos accesible al ataque de H_3O^+ y la fase estacionaria es estable a pH bajos durante largos periodos, incluso a temperaturas elevadas (p. ej. a pH 0,9 a 90 °C). El recuadro 25.1 describe una nueva clase de fase estacionaria de sílice.

Otro ejemplo de una clase distinta de fase estacionaria es carbón grafítico poroso depositado sobre sílice.[6] Este material presenta una retención mayor para compuestos no polares en relación con la retención de fases enlazadas como C_{18}. También tiene una gran afinidad por compuestos polares, y consigue separaciones de compuestos isoméricos que no se pueden hacer con columnas C_{18}. La fase estacionaria es estable en el intervalo de pH desde ácidos 10 M hasta base 10 M.

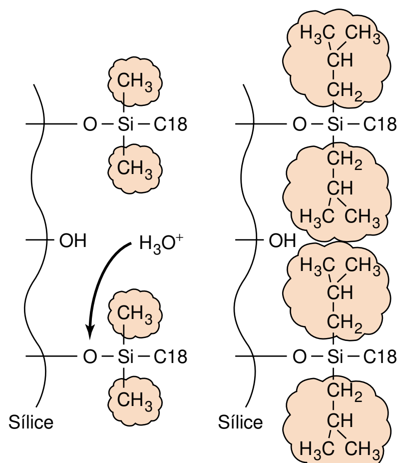


Figura 25.8 Los grupos voluminosos de isobutilo protegen los enlaces de siloxano frente la hidrólisis a pH bajos. [Tomado de J. J. KIRKLAND, *Am. Lab.*, juny del 1994, p. 28K.]

El proceso de elución

En *cromatografía de adsorción* el disolvente compite con las moléculas del soluto por ocupar los puntos activos de la fase estacionaria (figura 25.9 y lámina en color 25). La diferente capacidad de los distintos disolventes para eluir un determinado soluto del adsorbente es prácticamente independiente de la naturaleza del soluto. Se puede describir la elución como el desplazamiento de un soluto de la fase estacionaria por un disolvente.

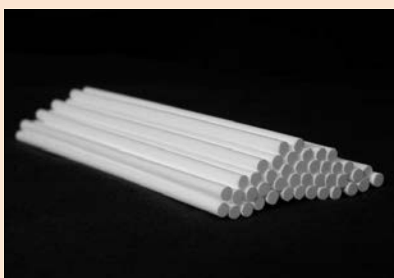
La *serie eluotrópica* es la ordenación de los disolventes según su capacidad relativa para desplazar solutos de un determinado adsorbente. La **fuerza eluyente** ($\varepsilon°$) es una medida de la energía de adsorción del disolvente, supuesto el valor cero para el pentano en relación con sílice pura. La tabla 25.2 ordena una serie de disolventes según su fuerza eluyente respecto a la sílice en cromatografía de adsorción. Cuanto más polar es el disolvente, mayor es su fuerza eluyente respecto a la sílice, en cromatografía de adsorción. Cuanto mayor es la fuerza eluyente del disolvente, tanto más rápidamente se eluirán los solutos de la columna.

Recuadro 25.1 Columnas monolíticas de sílice

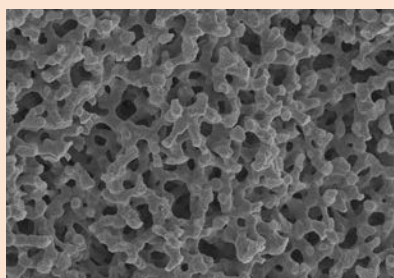
El tiempo es oro. En los laboratorios comerciales, cuanto más rápido se hace un análisis, menor es su coste. Las *columnas monolíticas de sílice* permiten aumentar el caudal en cromatrogafía líquida manteniendo buenas separaciones.[5]

Todas las columnas de la foto de la izquierda son una única varilla de sílice porosa, polimerizada a partir de precursores líquidos. Las microfotografías contiguas muestran el esqueleto silíceo con una red de poros de aproximadamente 2 μm. El interior del esqueleto contiene una red aún más fina de poros de ~13 nm, que son demasiado pequeños para poderse ver en las microfotografías. Aproximadamente el 80% del volumen de la varilla es espacio vacío. El área superficial de estas columnas es de 300 m^2/g, que es comparable, si no mejor, que el de excelentes materiales utilizados como fases estacionarias. Los grupos C_{18} u otras fases enlazadas se unen a la sílice en cromatografía de fase inversa. Después de su fabricación, las varillas de sílice se empaquetan muy bien en un tubo de plástico, resistente químicamente, hecho de un poliéter-éter-cetona.

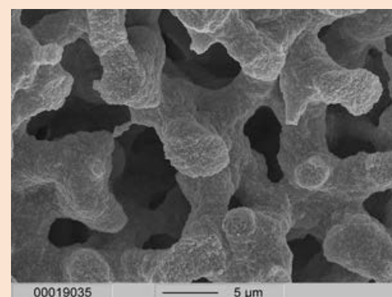
Dado que su estructura es abierta y rígida, los disolventes circulan a través de las columnas monolíticas con relativamente poca resistencia. Con la misma presión que se necesita para obtener un caudal de 1,0 mL/min, cuando se usan partículas esféricas de 3,5 μm, una columna monolítica suministra un caudal de 9 mL/min. A 9 mL/min, la altura de plato en una columna monolítica es sólo el 50% mayor que la altura de plato mínima observada a 2 mL/min.



Varillas monolíticas de sílice.



Estructura de una varilla donde se ven los poros de aproximadamente 2 μm.



Los poros invisibles de 13 nm se localizan dentro del interior silíceo. [Figuras por cortesía de D. Cunningham, Merck KGaA, Darmstadt, Alemanya.]]

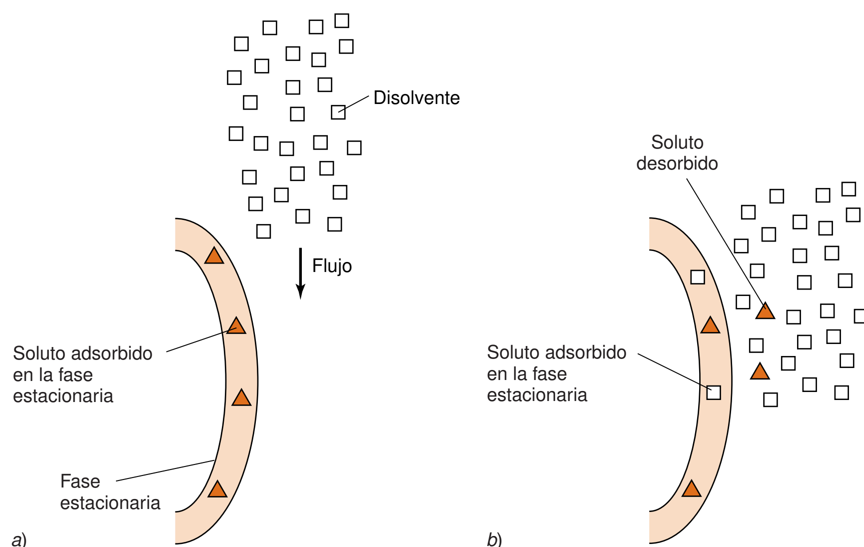


Figura 25.9 Las moléculas del disolvente y las moléculas del soluto compiten entre sí por reaccionar con los puntos activos de la fase estacionaria. Cuanto mayor es la fuerza eluyente del disolvente, más fácilmente se desplaza al soluto.

Tabla 25.2 Serie eluotrópica y longitudes de onda de corte en el ultravioleta de los disolventes, en cromatografía de adsorción sobre sílice

Disolvente	Fuerza eluyente ($\epsilon°$)	Corte en el ultravioleta (nm)
Pentano	0,00	190
Hexano	0,01	195
Heptano	0,01	200
Triclorotrifluometano	0,02	231
Tolueno	0,22	284
Cloroformo	0,26	245
Diclorometano	0,30	233
Éter dietílico	0,43	215
Acetato de etilo	0,48	256
Éter metil *t*-butílico	0,48	210
Dioxano	0,51	215
Acetonitrilo	0,52	190
Acetona	0,53	330
Tetrahidrofurano	0,53	212
2-Propanol	0,60	205
Metanol	0,70	205

El corte en el ultravioleta para el agua es 190 nm.

FUENTE: L. R. Snyder, en *High-Performance Liquid Chromatography* (C. Horváth, ed.), Vol. 3 (Nueva York: Academic Press, 1983); *Burdick & Jackson Solvent Guide*, 3rd ed. (Muskegon, MI: Burdick & Jackson Laboratories, 1990).

Cromatografía de fase normal:

- fase estacionaria polar
- cuanto más polar es el disolvente, más fuerza eluyente tiene

Cromatografía de fase inversa:

- fase estacionaria no polar
- cuanto menos polar es el disolvente, más fuerza eluyente tiene.

La cromatografía de adsorción sobre sílice pura es un ejemplo de **cromatografía de fase normal**, que se caracteriza por usar una fase estacionara polar y un eluyente menos polar. *Un disolvente más polar tiene fuerza eluyente mayor.* La **cromatografía de fase inversa**, que es la más utilizada, se caracteriza porque la fase estacionaria es no polar o débilmente polar y el disolvente es más polar. *Un disolvente menos polar tiene mayor fuerza eluyente.* Los picos en cromatografía de fase inversa no suelen presentar colas, porque la fase estacionaria tiene pocos puntos que adsorban con tanta fuerza a algún soluto, originando colas (figura 23.20). La cromatografía de fase inversa también es menos sensible a impurezas polares (como el agua) que pueda haber en el eluyente.

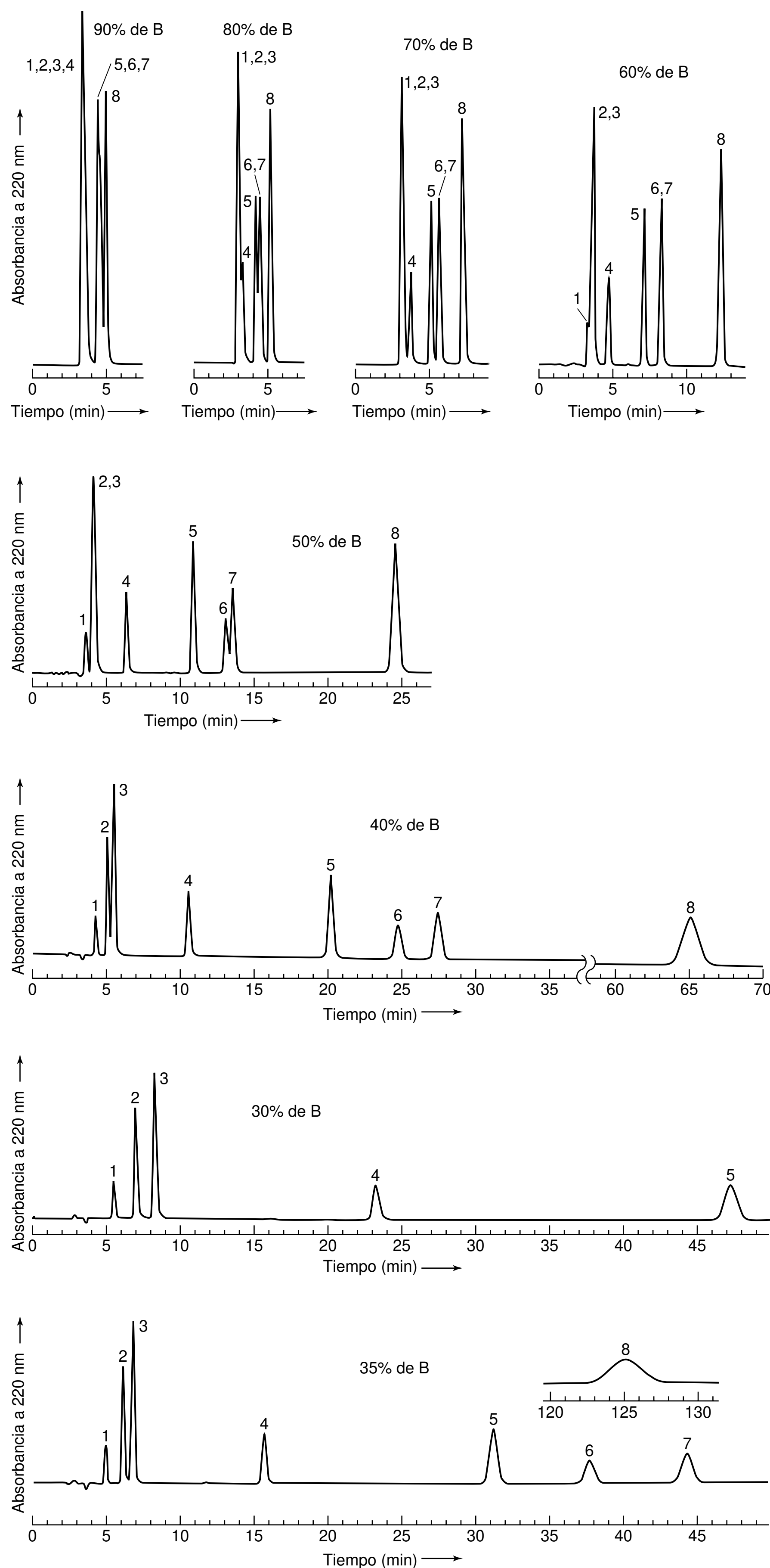
Elución isocrática y en gradiente

Elución isocrática: un disolvente

Elución en gradiente: cambio continuo de la composición del eluyente en sentido de aumento de fuerza eluyente. La elución en gradiente en cromatografía de líquidos en HPLC es semejante a la programación de temperatura en cromatografía de gases. Para eluir solutos fuertemente retenidos hay que aumentar la fuerza eluyente del disolvente.

La **elución isocrática** se lleva a cabo con un único disolvente (o una mezcla de disolventes de composición fija). Si un disolvente no permite una elución suficientemente rápida de todos los componentes, se puede usar una **elución en gradiente**. En este caso, se van añadiendo cantidades crecientes del disolvente B al disolvente A, produciendo así un gradiente continuo.

La figura 25.10 muestra el efecto de aumentar la fuerza eluyente en la elución isocrática de ocho componentes en una columna de fase inversa. En una separación de fase inversa, la fuerza eluyente *disminuye* a medida que el disolvente se hace *más* polar. El primer cromatograma (superior izquierda) se obtuvo con disolvente que tenía un 90% de acetonitrilo y un 10% de tampón acuoso. El acetonitrilo tiene una gran fuerza eluyente, y eluye a todos los compuestos rápidamente. De hecho, sólo se observan tres picos, porque los restantes están solapados. Es habitual llamar disolvente A al componente acuoso, y disolvente B al orgánico. El primer cromatograma se obtuvo con un 90% de B. Cuando se redujo la fuerza eluyente utilizando un disolvente con 80% de B, se consigue una separación algo mejor, observándose cinco picos. Con un 60% de B, se empiezan a ver seis picos. Con un 40% de B, se ven claramente ocho picos, pero los picos 2 y 3 no están completamente resueltos. Con un 30% de B, todos los picos quedan bien resueltos, pero la separación deja de ser útil porque tarda demasiado. Ajustando a 35% el contenido de B (el gráfico de abajo), se separan todos los picos en poco más de 2 horas (que todavía es demasiado tiempo para muchos fines).



- Se preparan los tampones acuosos para HPLC, y se ajusta el pH antes de mezclarlos con el disolvente orgánico.
- El agua ultrapura para HPLC deber ser recién preparada con un aparato de purificación o por destilación. Al cabo de unas pocas horas, el agua ultrapura ya puede contener impurezas procedentes del polietileno y del vidrio del recipiente donde se guarda.
- Para preparar una disolución de B al 70%, por ejemplo, hay que mezclar 70 mL de B con 30 mL de A. Lo que resulta es diferente de poner 70 mL de B en un matraz aforado y diluir a 100 mL con A, porque se produce un cambio de volumen cuando se mezcla A y B.

Figura 25.10 Separación isocrática en HPLC de una mezcla de compuestos aromáticos en una columna Hypersil ODS (C_{18} sobre sílice de 5 μm), de 0,46 × 25 cm, caudal de 1,0 mL/min, a temperatura ambiente (~22 °C): (1) alcohol bencílico, (2) fenol, (3) 3′,4′-dimetoxiacetofenona, (4) benzoína, (5) benzoato de etilo, (6) tolueno, (7) 2,6-dimetoxitolueno, (8) *o*-metoxibifenilo. El eluyente estaba formado por un tampón acuoso (designado por A) y acetonitrilo (designado por B). La notación «90% B» en el primer cromatograma significa 10% de A y 90% de B. El tampón contenía KH_2PO_4 25 mM y 0,1 g/L de azida de sodio con el pH ajustado a 3,5 con HCl.

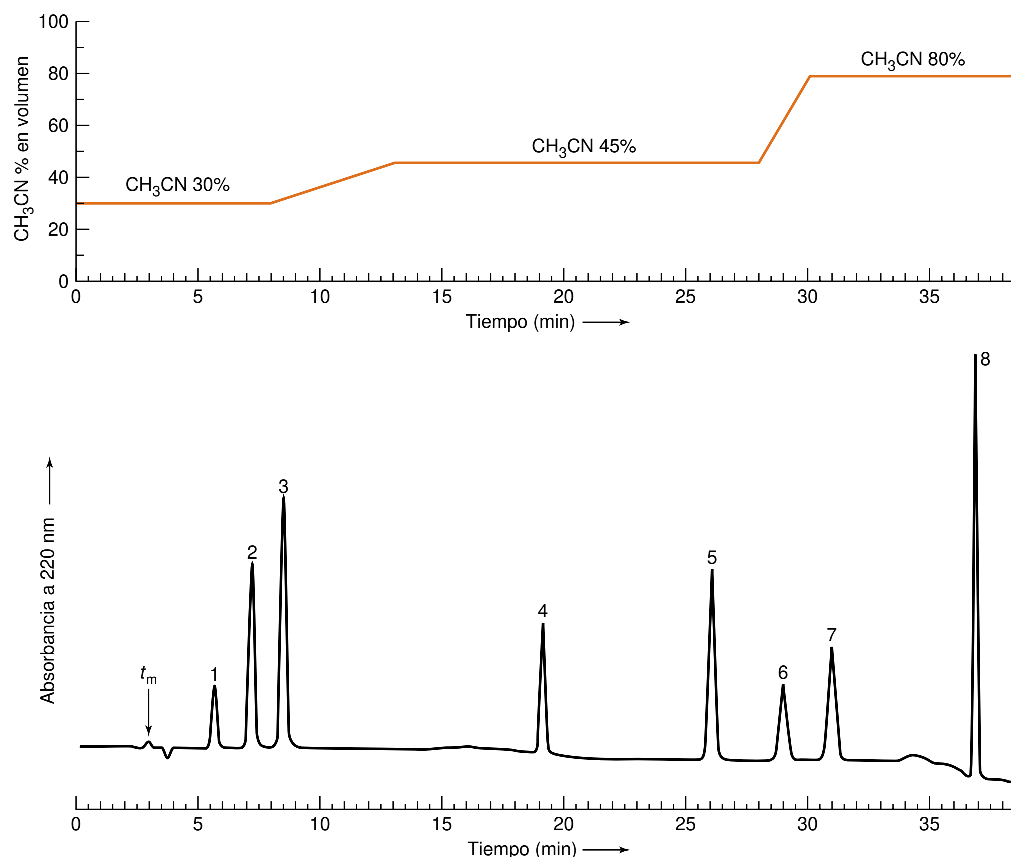


Figura 25.11 Elución en gradiente de la misma mezcla de compuestos aromáticos de la figura 25.10 con la misma columna. El gráfico superior representa el *perfil gradiente segmentado*, llamado así porque está dividido en varios segmentos diferentes.

El recuadro 25.2 describe la elución en gradiente en *cromatografía de fluidos supercríticos*.

A partir de los datos obtenidos con las eluciones isocráticas en la figura 25.10, se eligió el gradiente que se representa en la figura 25.11, con el que se consiguió resolver todos los picos en 38 min. Primero se trabajó con un 30% de B (B = acetonitrilo) durante 8 minutos, para separar los componentes 1, 2 y 3. A continuación se fue aumentando de forma continua la fuerza eluyente durante 5 minutos hasta alcanzar un 45% de B, y se mantuvo durante 15 minutos, para eluir los picos 4 y 5. Finalmente se modificó el disolvente hasta alcanzar un 80% de B en 2 minutos, manteniéndose esa composición para eluir los últimos picos.

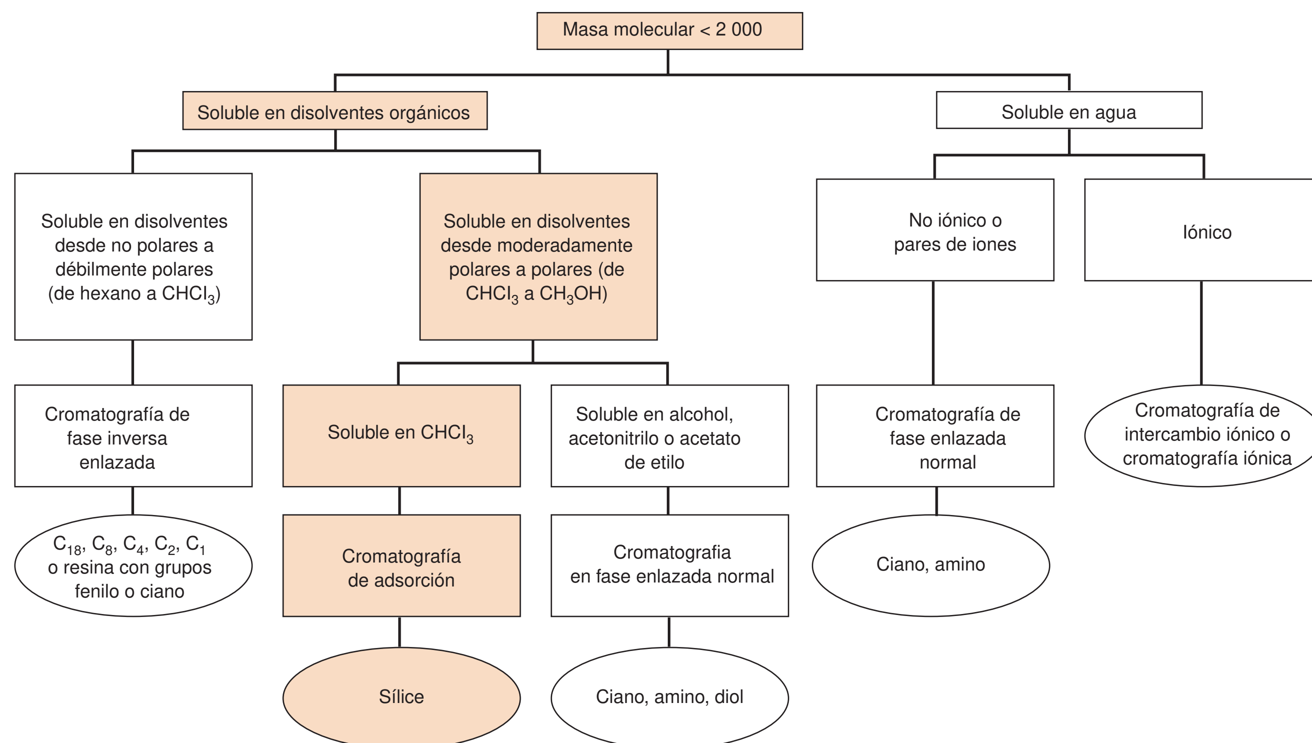
Selección del modo de separación

Las orientaciones de la figura 25.12 no se deben entender como reglas rígidas. Los métodos de cualquier parte del diagrama pueden funcionar perfectamente bien con moléculas de un tamaño distinto del que tienen asignado.

Existen varios modos de separar los componentes de una mezcla dada. La figura 25.12 es un árbol de decisión para elegir el punto de partida. Si la masa molecular del analito es menor que 2000, hay que usar la parte superior de la figura; si la masa molecular es mayor que 2000, la parte inferior. Supongamos que tenemos una mezcla de moléculas pequeñas (masa molecular $<$2000), solubles en diclorometano. La tabla 25.2 es, prácticamente, una ordenación según la polaridad del disolvente, con el más polar en la base. La fuerza eluyente del diclorometano (0,30) es más parecida a la del $CHCl_3$ (0,26) que a la de los alcoholes, acetonitrilo o acetato de etilo ($\geq$0,48). Por consiguiente, la figura 25.12 sugiere que debemos probar una cromatografía de adsorción sobre sílice. El camino a seguir se ha destacado en color.

Si los solutos se disuelven sólo en los disolventes no polares o débilmente polares, el árbol de decisión sugiere que se pruebe la cromatografía de fase inversa. La elección puede ser de fase enlazada con grupos octadecilo (C_{18}), octilo, butilo, etilo, metilo, fenilo y ciano.

Si las masas moleculares de los solutos son $>$2000, son solubles en disolventes orgánicos y su diámetro molecular es $>$30 nm, la figura 25.12 indica que se intente la



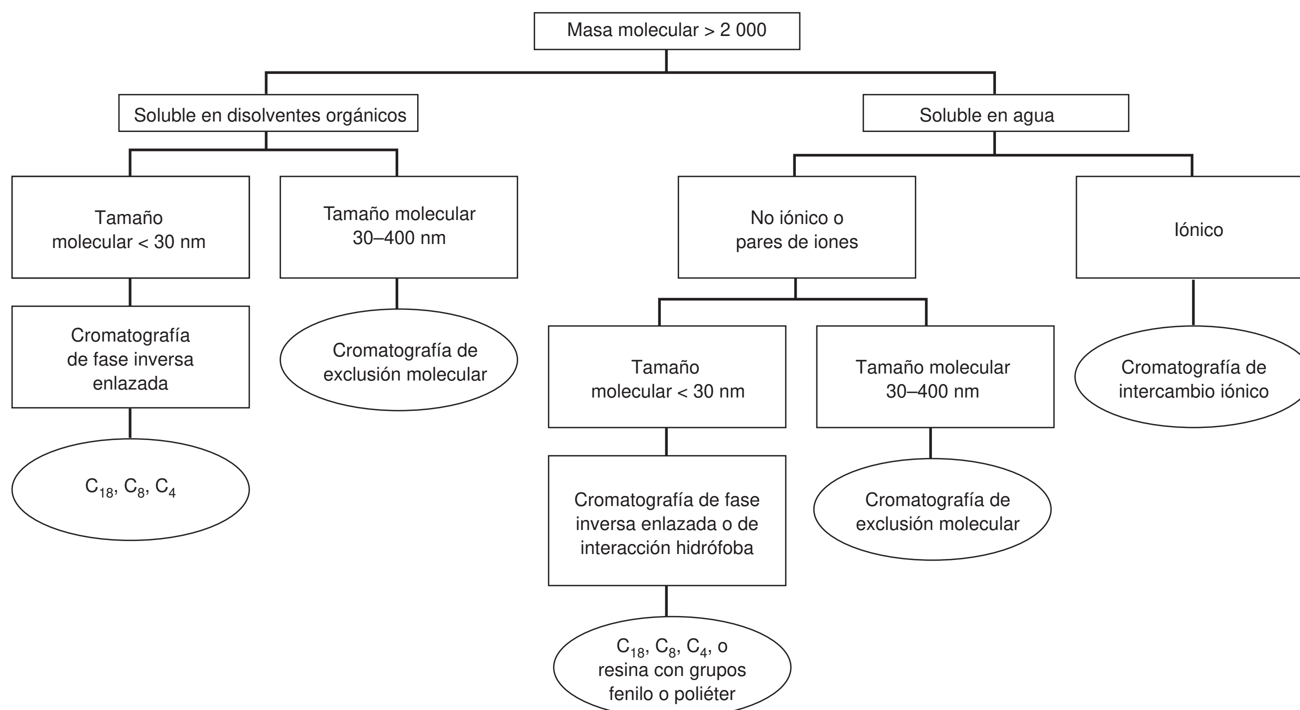


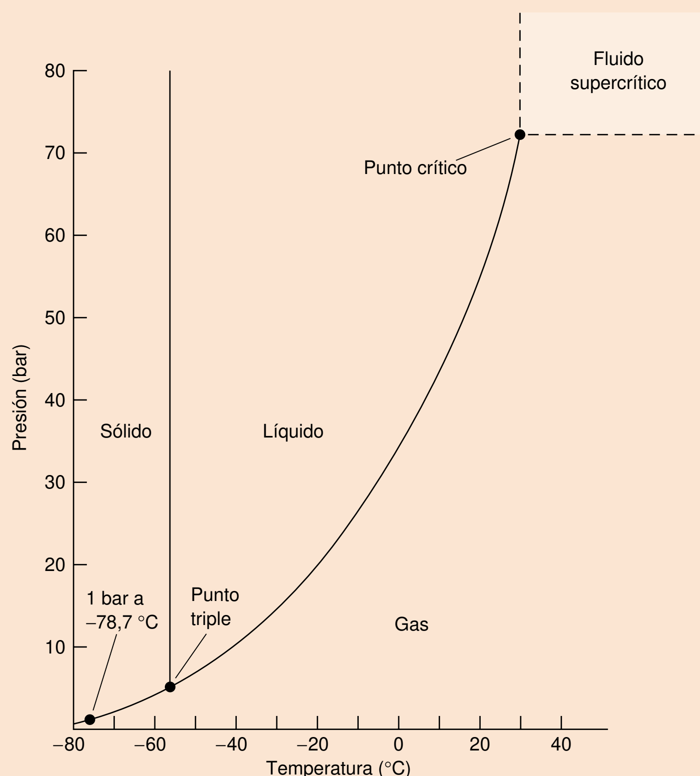
Figura 25.12 Guía para la selección del modo de trabajo en HPLC.

Recuadro 25.2 Cromatografía de fluidos supercríticos

Esta cromatografía llena el hueco que existe entre la cromatografía de gases y la de líquidos, porque las propiedades del disolvente que utiliza son intermedias entre las de los gases y los líquidos. En el diagrama de fases del dióxido de carbono,[7] el CO_2 sólido (hielo seco) está en equilibrio con CO_2 gas a la temperatura de −78,7 °C y 1 bar de presión. En esas condiciones, el sólido *sublima* sin pasar por el estado líquido. A cualquier temperatura por encima del *punto triple* a −56,6 °C, hay una presión a la que coexisten, como fases independientes, la fase líquida y la gaseosa. Por ejemplo, a 0 °C el líquido está en equilibrio con el gas a 34,9 bar. Subiendo la línea de equilibrio de fases líquido-gas, coexisten siempre las dos fases hasta el *punto crítico,* que se alcanza a 31,3 °C y 73,9 bar. *Por encima de esta temperatura existe una sola fase, independientemente de la presión.* Esta fase se llama **fluido supercrítico** (lámina en color 26). Su densidad y viscosidad son intermedias entre las de un gas y un líquido, así como su capacidad para actuar como disolvente.

Constantes críticas

Compuesto	Temperatura crítica (°C)	Presión crítica (bar)	Densidad crítica (g/mL)
Argón	−122,5	47	0,53
Dióxido de carbono	31,3	73,9	0,448
Amoniaco	132,3	112,8	0,24
Agua	374,4	229,8	0,344
Metanol	240,5	79,9	0,272
Éter dietílico	193,6	36,8	0,267



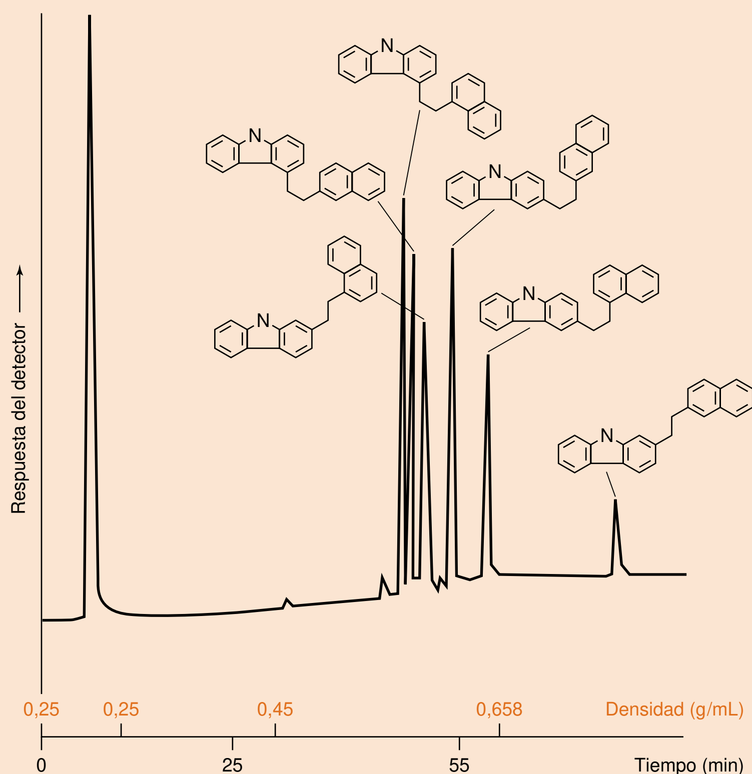
El teflón es un ejemplo de material cuya superficie hidrófoba no la moja el agua.

cromatografía de exclusión molecular. Las fases estacionarias en este tipo de separaciones se describen en el capítulo siguiente. Si la masa molecular de los solutos es <2000 y son solubles en agua, pero no son iónicos, y tienen diámetros <30 nm, el árbol de decisión nos dice que hay que usar cromatografía de fase inversa, o *cromatografía de interacción hidrófoba.*

La cromatografía de interacción hidrófoba está basada en la interacción de una fase estacionaria con la región hidrófoba de un soluto, como por ejemplo de una proteína. Las **sustancias hidrófobas** repelen el agua; el agua no las moja. Las **sustancias hidrófilas** son

La cromatografía de fluidos supercríticos se caracteriza por una mayor resolución y rapidez, en relación con la cromatografía de líquidos, porque los coeficientes de difusión de los solutos son mayores en fluidos supercríticos. (No obstante, la velocidad y resolución son inferiores a la que se consigue en cromatografía de gases.) A diferencia de los gases, los fluidos supercríticos pueden disolver solutos no volátiles. Cuando disminuye la presión ejercida sobre una disolución supercrítica, el disolvente vuelve a estado gaseoso, dejando al soluto en la fase gaseosa, donde se puede detectar fácilmente. El dióxido de carbono es el fluido supercrítico más común, porque es compatible con el detector de ionización de llama, de gran versatilidad en cromatografía de gases, tiene una temperatura crítica baja y no es tóxico. Desgraciadamente, no es un disolvente muy bueno de solutos muy polares o de elevada masa molecular.

La instrumentación en cromatografía de fluidos supercríticos es semejante a la de HPLC con columnas empaquetadas,[8] o con columnas tubulares abiertas, semejantes a las que se utilizan en cromatografía de gases. Los detectores más comunes son el de ultravioleta y el de ionización de llama. La fuerza del eluyente aumenta en HPLC mediante elución en gradiente, y en cromatografía de gases mediante programación de temperatura. En cromatografía de fluidos supercríticos, la fuerza eluyente aumenta haciendo al disolvente cada vez *más denso* (aumentando la presión). El siguiente cromatograma ilustra una elución en gradiente de densidad.



Cromatograma supercrítico en columna capilar abierta de compuestos aromáticos, usando CO_2 mediante elución en gradiente de densidad, a 140 °C. [Tomado de R. D. Smith, B. W. Wright y C. R. Yonker, «Supercritical Fluid Chromatography: Current Status and Prognosis», *Anal. Chem.*, **1988**, *60*, 1323A.]

solubles en agua, o tienden a captar agua en su superficie. Una proteína puede tener partes hidrófilas por las que se solubiliza en agua, y partes hidrófobas capaces de interaccionar con una fase estacionaria hidrófoba. En la figura 25.13 se representan dos fases hidrófobas. El núcleo de la partícula es poliestireno (figura 26.1) con poros de 100 nm, que pueden atravesar la mayoría de las moléculas. La superficie está recubierta de grupos fenilo o poli(etilenglicol), que pueden atraer solutos hidrófobos constituyendo un medio de separación cromatográfica.

El vidrio es una sustancia hidrófila, cuya superficie atrae (es mojada por) el agua.

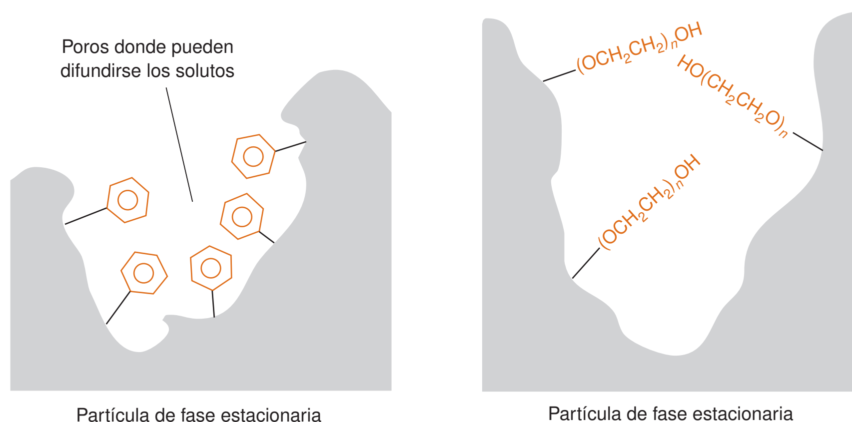


Figura 25.13 Dos fases estacionarias para cromatografía con interacción hidrófoba.

Disolventes

En HPLC se necesitan disolventes muy puros y caros, de calidad HPLC, para evitar que se degraden por impurezas las columnas, que son caras, y para minimizar el ruido de fondo de las señales del detector debido a los contaminantes. Se pone un filtro en la salida del depósito del disolvente, para impedir el paso de partículas micrométricas. La muestra y el disolvente se pasan a través de una *precolumna* corta y desechable (figura 25.4), que contiene la misma fase estacionaria que la columna analítica, y que fija las especies que se adsorberían fuertemente en la columna. Aun cuando se use una precolumna, está recomendado lavar la columna analítica periódicamente, para prolongar su vida.[9] Los disolventes se deben purgar previamente, burbujeando He a través de ellos, o aplicando vacío, para eliminar el aire disuelto. Las burbujas de aire crean dificultades en las bombas, en las columnas, y en los detectores. El oxígeno disuelto absorbe radiación UV en el intervalo de longitudes de onda de 200 a 250 nm,[10] interfiriendo en la detección en el UV.

El arrastre con gas se llama *purga* (*sparging*).

Las separaciones de fase normal son muy sensibles a la presencia de agua en el disolvente. Para acelerar el equilibrio de la fase estacionaria con el cambio de eluyente, los disolventes orgánicos usados en cromatografía de fase normal tienen que estar saturados en un 50% con agua. Esto se puede conseguir agitando el disolvente anhidro con unos pocos mililitros de agua; luego se separa el disolvente saturado del exceso de agua y se le añade una cantidad igual de disolvente anhidro.

Cuestión a resolver ¿Por qué el agua tiene menor poder eluyente en separaciones de fase inversa, y mayor fuerza eluyente en separaciones de fase normal?

Cuando se trabaja con elución en gradiente en separaciones de fase inversa, después de cada análisis se debe pasar por la columna un volumen de disolvente igual a 10-20 volúmenes de columna vacía, para acondicionar la fase estacionaria con el disolvente antes del siguiente análisis. El reequilibrado puede durar tanto como una separación. Añadiendo un 3% en volumen de 1-propanol al disolvente (de forma que haya siempre un 3% de 1-propanol en cualquier punto del gradiente) permite reducir el volumen necesario para alcanzar el equilibrio a 1,5 veces el volumen de la columna vacía.[11] Se cree que el propanol cubre la fase estacionaria con una monocapa de alcohol, que no varía mucho durante toda una separación.

Reducción de restos de disolvente

Para reducir el volumen de disolvente, sin perder resolución, se puede usar:

- columnas más cortas y partículas de menor tamaño
- columnas más estrechas: pasar de diámetro 4,6 mm a 3,0 ó 2,0 mm
- en separaciones isocráticas, usar un recuperador electrónico, que dirija el eluato a un depósito de reciclado cuando no sale un pico.

Mantenimiento de la forma simétrica de los picos

Las columnas modernas de HPLC deben ser capaces de dar picos estrechos y simétricos. Si una columna nueva no reproduce la calidad de separación de una mezcla estándar, que el fabricante asegura poder realizar, y si se está seguro de que el problema no radica en otro punto del equipo, lo que hay que hacer es devolver la columna.

Se debe inyectar una mezcla estándar para evaluar el equipo de HPLC. Cuando cambia la forma de los picos o los tiempos de retención hay que pensar que existe un problema.

El factor de asimetría A/B que aparece en la figura 23-13 raras veces debe estar fuera del intervalo 0,9-1,5. Las colas de las aminas (figura 25.7) se eliminan añadiendo a la fase móvil trietilamina 30 mM. Esa gran concentración de aditivo se une a los puntos activos de la sílice, que de lo contrario fijarían con fuerza al analito. La formación de colas en compuestos ácidos se puede eliminar añadiendo acetato amónico 30 mM. En el caso de muestras desconocidas, resulta útil añadir acetato de trietilamia 30 mM. Si persisten las colas, puede se eficaz dimetiloctilamina o acetato de dimetiloctilamonio 10 mM. Un problema que tienen los aditivos es que aumentan el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio cuando cambia el disolvente.

Con el uso, se puede formar un vacío en el extremo superior de la columna a medida que se va compactando la fase estacionaria, así como grietas con los cambios de disolvente. Las fases estacionarias poliméricas son especialmente propensas a hincharse o contraerse al cambiar de disolvente. Los vacíos pueden ocasionar dobles picos en el cromatograma. Para corregir el problema, se pueden llenar los vacíos con nueva fase estacionaria.

Las columnas se deben lavar periódicamente para impedir que se acumulen compuestos fuertemente adsorbidos, lo que reduciría su rendimiento.[9] Se pueden originar colas si la frita de entrada se obstruye con los residuos que van quedando después de pasar muchas muestras. En este caso se puede sustituir la frita, o se puede pasar en sentido inverso un disolvente adecuado, que se recoge en un vaso. No lavar los desechos de la frita a través de la fase estacionaria.

A veces pueden aparecer dobles picos o tiempos de retención alterados (figura 25.14), si el disolvente de la muestra tiene una fuerza eluyente mayor que la fase móvil. La solución es disolver la muestra en un disolvente menos fuerte, y preferentemente en la fase móvil.

Si se sobrecarga la columna, la forma de los picos se distorsiona, como se muestra en la figura 23.20.[12] Estas distorsiones se pueden evitar inyectando una cantidad 10 veces menor de muestra para comprobar si los tiempos de retención aumentan, y si los picos se hacen más estrechos. Si se observa alguno de estos efectos, se reduce aún más la muestra hasta que el tamaño de inyección no afecte al tiempo de retención y a la forma del pico. En general, las columnas de fase inversa pueden trabajar con 1-10 μg de muestra por gramo de sílice. Una columna de 4,4 mm de diámetro contiene 1 g de sílice en una longitud de 10 cm. Para evitar el ensanchamiento de pico debido a un volumen excesivo de inyección, éste debe ser menos del 15% del volumen del pico medido a partir de la línea base. Por ejemplo, si un pico se eluye a 1 mL/min y tiene una anchura de 0,2 min, el volumen del pico es de 0,2 mL. El volumen de inyección no debe superar el 15% de 0,2 mL, es decir a 30 μL.

El volumen que hay en un equipo cromatográfico, sin contar el de la columna, desde el punto de inyección al punto de detección, se llama **volumen muerto**. Volúmenes muertos excesivamente grandes hacen que los picos se ensanchen por difusión o por mezcla. Hay que usar tubos de conexión cortos y estrechos, en cuanto sea posible, y asegurarse de que las conexiones están bien ajustadas, a fin de minimizar el volumen muerto, y de ese modo minimizar la dispersión fuera de la columna. (El apartado 23.5 trata el ensanchamiento de banda en el inyector y en el detector.)

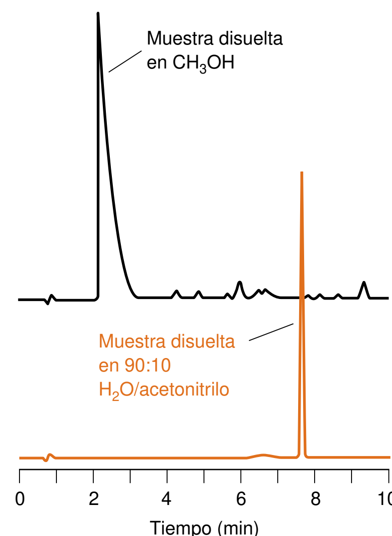


Figura 25.14 Influencia del disolvente de la muestra en el tiempo de retención y en la forma del pico de *n*-butilanilina. El eluyente (1 mL/min) es una mezcla 90:10 (vol/vol) agua/acetonitrilo con un 0,1% de ácido trifluoroacético. La muestra de abajo se disuelve en el eluyente. La muestra de arriba se disuelve en metanol, que es un disolvente mucho más fuerte que el eluyente. Columna: 15 cm × 4,6 mm, sílice C_{18} de tamaño de partícula de 5 μm, 30 °C. Inyección: 10 μL con un contenido de 5 μg de analito. Detección en UV a 254 nm. [Con autorización de Supelco, Bellefonte, PA.]

25.2 Inyección y detección en HPLC

Consideremos el instrumental necesario para inyectar la muestra y el disolvente dentro de la columna, y para detectar los compuestos a medida que salen de ella. La detección por espectrometría de masas, que es muy potente e importante, se ha tratado en el apartado 22.4.

Bombas y válvulas de inyección

La calidad de una bomba en HPLC se mide atendiendo a si produce un flujo constante y reproducible. Un caudal fluctuante da origen a ruido en el detector, que no deja ver bien las señales débiles. La figura 25.15 muestra una bomba con dos pistones de zafiro, que producen un caudal programable constante, de 10 mL/min, a presiones hasta de 40 MPa (400 bar). Se forman gradientes hasta con cuatro disolventes, ajustando los volúmenes de los líquidos a través de una válvula de cuatro vías de baja presión, e impulsando la mezcla con la bomba a alta presión. El proceso de formación de gradiente se controla electrónicamente, y se puede programar con una precisión del 0,1% en volumen.

La *válvula de inyección,* que se ve en la figura 25.16, permite bucles intercambiables de carga de muestra, cada uno de un volumen fijo, que van desde 2 a 1000 mL. Se utiliza una jeringa, en la posición de «carga», para lavar y llenar el bucle con nueva muestra a la presión atmosférica. El líquido que procede de la bomba a alta presión pasa por el segmento de válvula situado en la parte inferior izquierda. Cuando la válvula gira 60° en sentido contrario a las agujas del reloj, el contenido del bucle de muestra es inyectado a alta presión en la columna.

- Se debe filtrar las muestras a través de un filtro de 0,5 μm antes de inyectarlas, para que no se contamine la columna con partículas, no se obstruyan los conductos y no se dañe la bomba.
- La aguja de la jeringa usada en HPLC debe tener el extremo *romo*, no acabado en punta, para evitar que se estropee la entrada de la válvula.

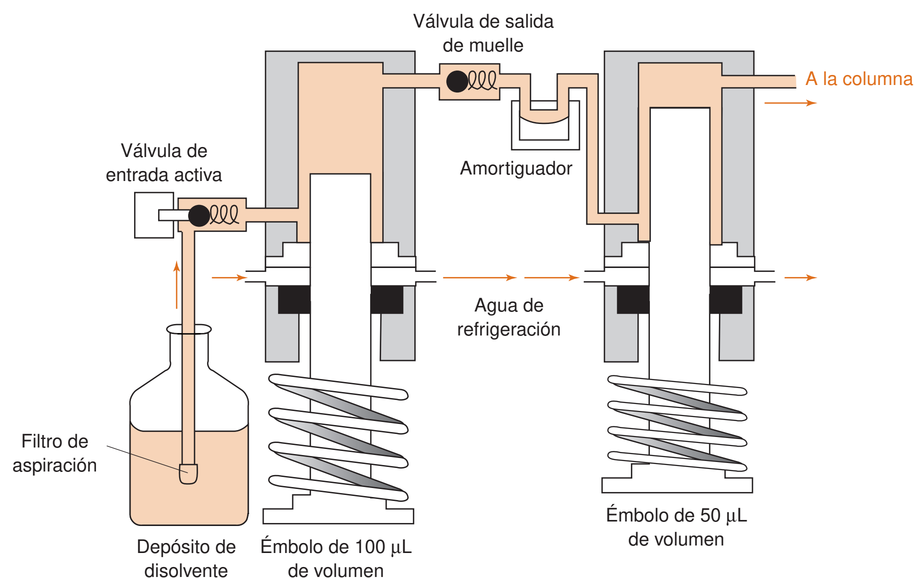


Figura 25.15 Bomba de pistón de alta presión para HPLC. El disolvente que está a la izquierda se introduce a través de una válvula electrónica de entrada, sincronizada con el movimiento de un pistón grande, y diseñada para evitar que se formen burbujas de vapor de disolvente durante la embolada de entrada. La válvula de salida, provista de un muelle, mantiene constante la presión de salida, y un amortiguador reduce las oleadas de presión. Las oleadas de presión originadas en el primer pistón disminuyen en el amortiguador, que funciona contra una presión constante de salida. Las oleadas de presión suelen ser $<1\%$ de la presión de trabajo. Mientras el pistón grande aspira líquido, el pistón pequeño lo introduce en la columna. Cuando cambia de sentido el movimiento del pistón pequeño, el pistón grande suministra disolvente a la cámara de expansión del pistón pequeño. Una parte del disolvente llena la cámara, mientras que el resto pasa a la columna. El caudal está controlado por los volúmenes de las emboladas. [Con autorización de Hewlett-Packard Co., Palo Alto, CA.]

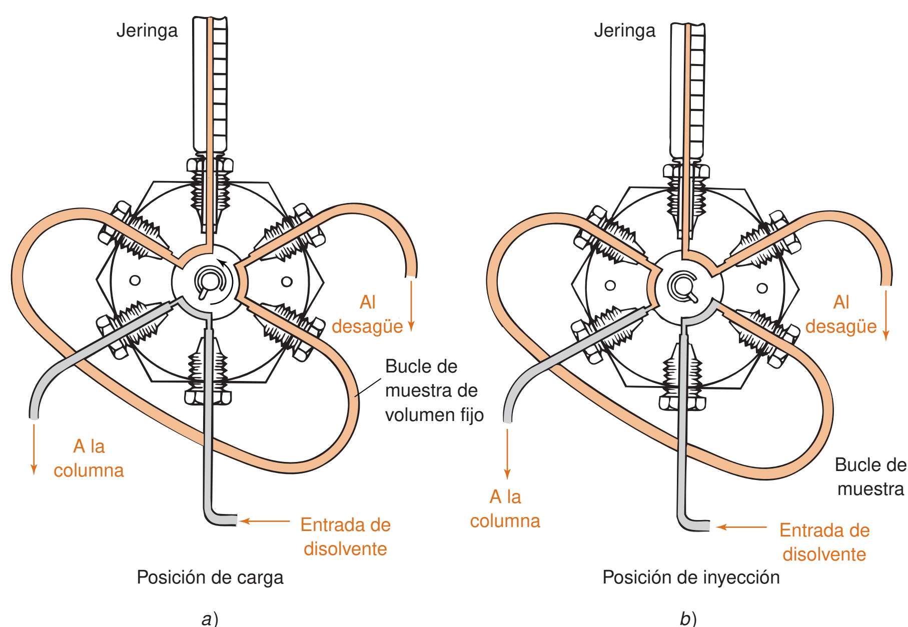


Figura 25.16 Válvula de inyección usada en HPLC. Existen bucles de muestra intercambiables de distinto volumen fijo.

Tabla 25.3 Comparación de detectores comerciales usados en HPLC

Detector	Límite de detección aproximado[a] (ng)	¿Es útil en elución en gradiente?
de ultravioleta	0,1–1	Sí
de índice de refracción	100–1 000	No
de dispersión de luz previa evaporación	0,1–1	Sí
electroquímico	0,01–1	No
de fluorescencia	0,001–0,01	Sí
de nitrógeno ($N \xrightarrow{\text{combustión}} NO \xrightarrow{O_3} NO_2^* \rightarrow h\nu$)	0,3	Sí
de conductividad	0,5–1	No
de espectrometría de masas	0,1–1	Sí
de infrarrojos con transformada de Fourier	1 000	Sí

a. La mayoría de los límites de detección están tomados de E. W. Yeung y R. E. Synovec, «Detectors for Liquid Chromatography», *Anal. Chem.*, **1986**, *58*, 1237A.

Detectores espectrofotométricos

Un detector ideal, de cualquier tipo que sea (tabla 25.3), debe ser sensible a pequeñas concentraciones de analito, dar una respuesta lineal y no ensanchar los picos del cromatograma. No debe ser sensible a variaciones de temperatura y de la composición de disolvente. Para evitar que se ensanchen los picos, el volumen del detector deber ser menor que el 20% del volumen de la banda cromatográfica. Las burbujas que puedan existir en el detector producen ruido, y por eso se debe aplicar al detector una contrapresión, para impedir que se formen burbujas durante la despresurización del eluyente.

Intervalo lineal: intervalo de concentración del analito, dentro del cual la respuesta del detector es proporcional a la concentración.

Intervalo dinámico: intervalo dentro del cual el detector responde de la manera que sea (no necesariamente lineal) a la concentración del analito (ver página 86).

Límite de detección: concentración del analito que da una relación señal/ruido definida (suele tomarse 3).

El detector más común en HPLC es el **detector de ultravioleta**, que utiliza una celda de flujo como la que se muestra en la figura 25.17, porque muchos solutos absorben luz ultravioleta. Los equipos más simples utilizan la intensa raya de emisión a 254 nm de una lámpara de mercurio. Los instrumentos más versátiles tienen lámparas de deuterio, xenón o wolframio, y un monocromador, con el que se puede elegir la longitud de onda óptima, de ultravioleta o visible, para detectar los analitos estudiados. El sistema de la figura 25.18 utiliza una *fila de fotodiodos* para registrar todo el espectro de cualquier soluto que pasa por el detector. Los detectores de gran calidad tienen intervalos de escala completa desde 0,000 5 a 3 unidades de absorbancia, que tienen con un nivel de ruido del 1% a fondo de escala. El intervalo lineal cubre más de cinco órdenes de magnitud de concen-

Una fila de fotodiodos se usa para registrar el espectro completo de UV de cada pico a medida que se eluye, como se ve en la figura 25.10. De este modo es posible determinar qué compuesto corresponde a cada pico.

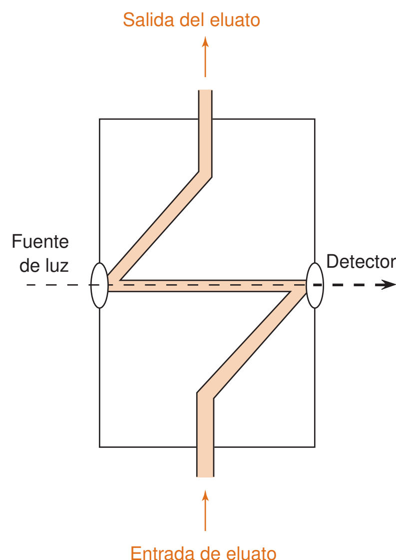


Figura 25.17 Camino óptico en una microcubeta de un detector espectrofotométrico. Una celda ordinaria tiene un camino óptico de 0,5 cm y contiene sólo 8 μL de líquido.

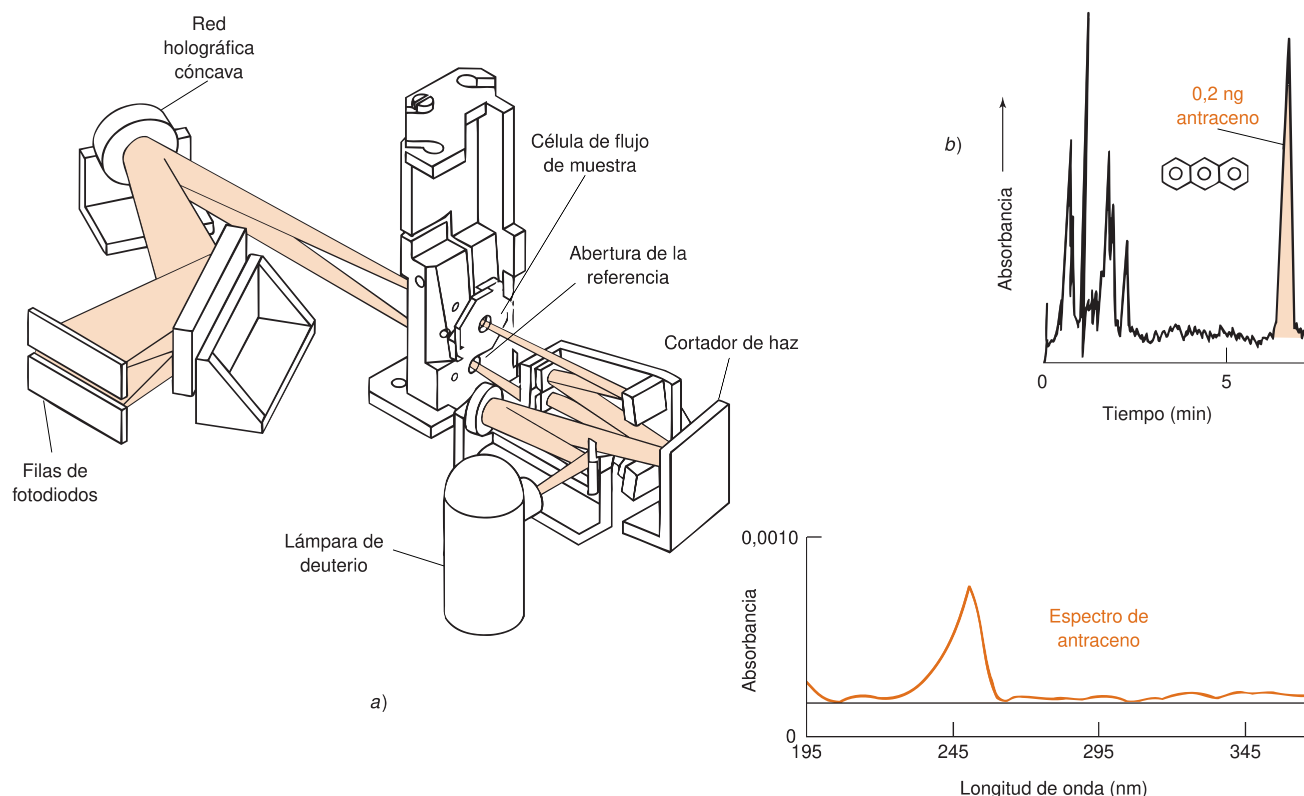


Figura 25.18 Detector UV de fila de fotodiodos para HPLC. *a*) El sistema óptico de doble haz utiliza un policromador de red , una fila de diodos para el espectro de muestra, y otra fila de diodos para el espectro de referencia. Las filas de fotodiodos se describen en el apartado 20.3. *b*) Cromatografía de fase inversa (usando sílice-C_{18}) de una muestra que contiene 0,2 ng de antraceno, con detección a 250 nm. La absorbancia a fondo de escala es 0,001. *c*) Espectro de antraceno a medida que sale de la columna. [Con autorización de Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT.]

tración de soluto (que es otra manera de decir el intervalo en que se cumple la ley de Beer). Los detectores de ultravioleta están indicados para elución en gradiente, y para disolventes que no absorben a la longitud de onda de trabajo. La tabla 25.2 muestra la longitud de onda de corte aproximada, por debajo de la cual la absorción del disolvente es tan fuerte que deja de ser útil.

Los *detectores de fluorescencia* excitan el eluato con un láser, y miden la fluorescencia que se origina (apartado 18.5). Estos detectores son muy sensibles, pero responden sólo a analitos que presentan fluorescencia. Para aumentar la utilidad de los detectores de fluorescencia y los electroquímicos (que se describen luego), se puede enlazar covalentemente al analito grupos fluorescentes o electroactivos.[13] Este proceso de **derivatización** se puede llevar a cabo en la muestra antes de hacer la cromatografía, o añadiendo los reactivos al eluato entre la columna y el detector (llamada *derivatización postcolumna).*

Detector de índice de refracción

La refracción se describe en el apartado 20.4.

Un **detector de índice de refracción** responde a casi cualquier soluto, pero su límite de detección es aproximadamente 1000 veces peor que el de un detector de ultravioleta. El detector del tipo de deflexión, que se muestra en la figura 25.19, tiene dos compartimientos triangulares de 5 a 10 mL, a través de uno pasa disolvente puro, y a través del otro eluato. Para eliminar la radiación infrarroja (que calentaría la muestra), se hace pasar luz visible colimada (paralela) a través de la celda, con disolvente puro en los dos compartimientos, y se dirige a la fotocélula mediante la placa de deflexión. Cuando a la celda entra un soluto de diferente índice de refracción, el haz se desvía, y la señal dada por la fotocélula varía.

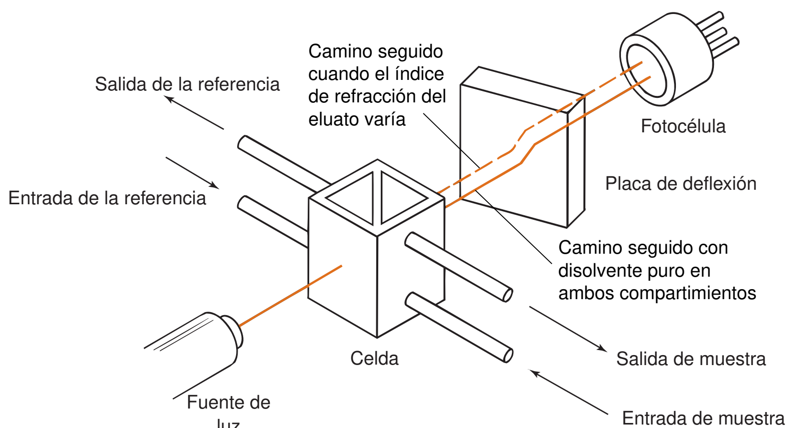


Figura 25.19 Detector de índice de refracción del tipo de deflexión.

Los detectores de índice de refracción no sirven en elución en gradiente, porque es imposible ajustar exactamente la muestra y la referencia mientras varía la composición del disolvente. Los detectores de índice de refracción son sensibles a las variaciones de presión y temperatura (~0,01 °C). Debido a su baja sensibilidad, los detectores de índice de refracción no sirven en análisis de trazas. Tienen intervalos pequeños de linealidad, que comprende concentraciones de soluto que varían sólo en un factor de 500. La principal ventaja de este detector es que es casi universal, y responde a todos los solutos, incluso a aquellos que absorben poco en el ultravioleta.

Detector de dispersión de luz previa evaporación

Un **detector de dispersión de luz previa evaporación** (del eluyente) responde a todos los solutos que son claramente menos volátiles que la fase móvil. Como se ve en la figura 25.20, el eluato entra en este detector por la parte superior. En el nebulizador, el eluato se mezcla con nitrógeno, y se le fuerza a pasar por un capilar, a cuya salida forma una fina dispersión de gotitas. El nebulizado se fuerza a pasar a través de un tubo caliente, donde se evapora el disolvente, dejando una nube de finas partículas sólidas, que entran en la zona de detección situada en el fondo del tubo. Las partículas se detectan por la luz que procede de un diodo láser y que llega al fotodiodo por dispersión.

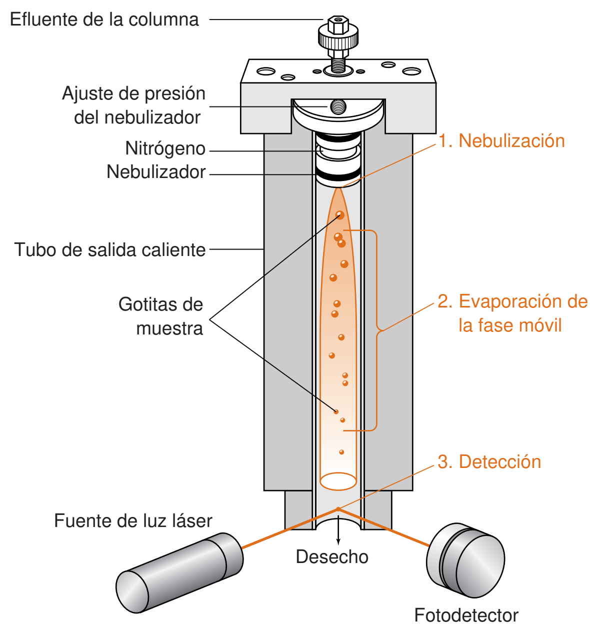


Figura 25.20 Funcionamiento de un detector de dispersión de luz previa evaporación. [Con autorización de Alltech Associates, Deerfield, IL.]

El detector de dispersión de luz previa evaporación responde a la masa del analito, no a su estructura o masa molecular. Si se observa un pico grande y uno pequeño, se puede estar seguro de que el pico pequeño corresponde a menos cantidad que la del pico grande. Con un detector de ultravioleta, una pequeña cantidad de un analito que absorbe mucho da una señal más intensa que una cantidad grande de un analito que absorbe poco. La respuesta de un detector de dispersión de luz no es lineal, de modo que frecuentemente se recurre a polinomios para construir la curva de calibrado.

El detector de dispersión de luz es compatible con una elución en gradiente. Además, no hay picos asociados con el frente del disolvente, y así no se dan interferencias con los picos que se eluyen al principio. ¿Qué es el frente del disolvente? En la figura 25.11 se pueden ver pequeñas señales positivas y negativas entre 3 y 4 minutos. Estas señales se deben a cambios de índice de refracción de la fase móvil, causados por el disolvente en que se disolvió la muestra. Este cambio modifica la señal dada por el detector de ultravioleta a un tiempo t_m, que es el tiempo que tarda la fase móvil en atravesar la columna. Si un pico sale a un tiempo próximo a t_m queda distorsionado por los picos del frente. Un detector de dispersión de luz no tiene picos de frente de disolvente.

Si se usa un tampón en el eluyente, debe ser volátil, o de lo contrario se evaporaría formando partículas sólidas, que dispersarían la luz y no dejarían discernir la señal del analito. Se pueden usar tampones de baja concentración a partir de ácido acético, fórmico o trifluoacético, acetato de amonio, fosfato de diamonio, amoniaco o trietilamina.

Detector electroquímico

Un **detector electroquímico** responde a analitos que pueden oxidarse o reducirse, como fenoles, aminas aromáticas, peróxidos, mercaptanos, cetonas, aldehídos, nitrilos conjugados, compuestos halogenados o nitroaromáticos. En la introducción al capítulo 17 se mostró un detector basado en la oxidación o reducción del eluato en un electrodo de trabajo. Se mantenía el potencial a un valor seleccionado, respecto al potencial de un electrodo de referencia de plata-cloruro de plata, y se medía la corriente que pasaba entre el electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar, de acero inoxidable. Para solutos oxidables, son comunes los electrodos de cobre o de carbón vitrificado. Para solutos reducibles, un buen electrodo de trabajo puede ser el de gotas de mercurio. La corriente es proporcional a la concentración del soluto en un intervalo de seis órdenes de magnitud. Se tiene que trabajar con disoluciones acuosas o de disolventes polares que contengan electrolitos, y deben estar rigurosamente exentas de oxígeno. Los iones metálicos que puedan proceder de los tubos se deben enmascarar añadiendo EDTA al disolvente. Estos detectores son muy sensibles a las variaciones de caudal y de temperatura.

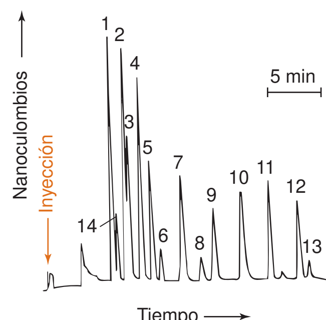


Figura 25.21 Detección electroquímica de impulsos de alcoholes, separados en una columna de intercambio iónico Dionex AS-1 con $HClO_4$ 0,05 M. Picos: 1, glicerol; 2, etilenglicol; 3, propilenglicol; 4, metanol; 5, etanol; 6, 2-propanol; 7, 1-propanol; 8, 2-butanol; 9, 2-metil-1-propanol; 10, 1-butanol; 11, 3-metil-1-butanol; 12, 1-pentanol; 13, ciclohexanol; 14, dietilenglicol. [Tomado de D. C. JOHNSON y W. R. LACOURSE, «Liquid Chromatography with Pulsed Electrochemical Detection at Gold and Platinum Electrodes», *Anal. Chem.*, **1990**, *62*, 589A.]

Haciendo *medidas electroquímicas mediante impulsos*, con electrodos de trabajo de Au o Pt, se pueden detectar también alcoholes, hidratos de carbono y compuestos de azufre. El electrodo se mantiene a + 0,8 V (respecto a un electrodo de calomelanos) durante 120 s, para que, mediante un proceso de oxidación, se desorban los posibles compuestos orgánicos adsorbidos, y se oxide la superficie metálica. A continuación se lleva el electrodo a −0,6 V durante 200 ms, para reducir de nuevo el óxido al metal original. Se lleva entonces el electrodo al potencial constante de trabajo (el intervalo habitual es entre +0,4 y −0,4 V), al cual se oxida o se reduce el analito. Después de esperar 400 ms, para que se anule la corriente de carga (figura 17.5), se integra la corriente durante los siguientes 200 ms, para medir el analito. La secuencia de impulsos que acabamos de describir se repite para obtener nuevos datos a medida que el eluato sale de la columna. Mediante este procedimiento, el etilenglicol ($OHCH_2CH_2OH$), da una relación señal/ruido de 3, a una concentración de 10 ppb, tal como se muestra en la figura 25.21.

25.3 Elaboración de un método de separaciones de fase inversa[1]

Atributos deseables de un nuevo método cromatográfico:

- adecuada resolución de los analitos que interesan
- rapidez
- robustez (no estar afectado mucho por pequeñas variaciones de condiciones)

Muchas separaciones que se presentan en los laboratorios industriales y de investigación se pueden realizar por cromatografía de fase inversa. A continuación se describe un procedimiento general para elaborar un método de separación isocrática de una mezcla desconocida con una columna de fase inversa. El apartado siguiente trata de las separaciones con elución en gradiente. Al desarrollar un método, lo que se pretende es conseguir una separación adecuada en un tiempo razonable. Idealmente, el procedimiento debe ser *robusto*, lo que signi-

fica que la separación no debe empeorar mucho por deterioro gradual de la columna, *pequeñas* variaciones de la composición del eluyente, pH, temperatura, o por usar diferentes lotes de fase estacionaria, o de diferentes fabricantes. Si la columna no dispone de un control de temperatura, se la puede al menos aislar para evitar las fluctuaciones de temperatura.

La cromatografía de fase inversa es normalmente adecuada para separar mezclas de compuestos orgánicos neutros o cargados de baja masa molecular. Si no se separan bien los isómeros, se recomienda la cromatografía de fase normal, porque los solutos tienen interacciones más fuertes y específicas con la fase estacionaria. En el caso de enantiómeros, se necesitan fases estacionarias quirales (recuadro 24.1). En el siguiente capítulo se describen técnicas para separar iones inorgánicos, polímeros y macromoléculas biológicas.

Al igual que en cromatografía de gases (apartado 24.5), los primeros pasos para desarrollar un método son (1) determinar la finalidad del análisis, (2) seleccionar un método de preparación de muestra, que asegure una muestra «limpia», y (3) escoger un detector que permita observar los analitos de la mezcla. El resto de la elaboración de un método que se describe en los siguientes apartados presupone que se han hecho los pasos 1–3.

Pasos iniciales en la elaboración de un método:
1. determinar la finalidad
2. seleccionar el método de preparación de muestra
3. escoger el detector

Criterios de una separación adecuada

El *factor de capacidad* (ecuación 23.16) es una medida del tiempo de retención, t_r, en unidades del tiempo t_m, que es el tiempo que precisa la fase móvil o un soluto no retenido para atravesar la columna. Una separación razonable exige que los factores de capacidad de todos los picos valgan entre 0,5 y 20. Si los factores de capacidad son demasiado pequeños, el primer pico se distorsiona por el frente del disolvente. Y si son muy grandes, el análisis dura mucho. En el último cromatograma de la figura 25.10, t_m es el tiempo al que se observa la primera perturbación cerca de 3 min. Si no se observa perturbación alguna de la línea base, se puede estimar que $t_m \approx Ld_c^2/(2F)$, donde L es la longitud de la columna (cm), d_c es el diámetro de la columna (cm) y F es el caudal (mL/min) (ver figura 25.22). En cromatografía de fase inversa, t_m se podría medir pasando por la columna solutos no retenidos, como uracilo (que se detecta a 260 nm) o $NaNO_3$ (que se detecta a 210 nm).

Factor de capacidad: $k' = \frac{t_r - t_m}{t_m}$

t_r = tiempo de retención del analito

t_m = tiempo de elución de la fase móvil, o de un soluto no retenido.

En análisis cuantitativo es conveniente un mínimo de resolución de 1,5 entre dos picos más próximos (figura 23.10), a fin de que puedan separarse. Para conseguir robustez, es aún mejor una resolución de 2. De este modo, la resolución es todavía adecuada, aunque empeore algo por pequeños cambios de condiciones o por lento deterioro de la columna.

Atributos de una buena separación
- $0,5 \leq k' \leq 20$
- resolución ≥ 2
- presión de trabajo $\leq$ 15 MPa
- $0,9 \leq$ factor de asimetría $\leq 1,5$

Otro criterio de un buen método cromatográfico es que no exceda el límite superior de presión del equipo. Si se mantiene la presión por debajo de ~15 MPa (150 bar) se prologa la vida de la bomba, de las válvulas, de las juntas, y del automuestreador. La presión puede aumentar en un factor de 2 durante la vida de la columna a causa de un progresivo taponamiento. Fijar la presión de trabajo en ≤15 MPa durante la elaboración de un método permite un margen a la degradación de la columna.

Todos los picos (desde luego todos los picos que se tienen que medir) deben ser simétricos, con un factor de asimetría *A/B* dentro del intervalo 0,9–1,5, como se ilustra en la figura 23.13. Antes de optimizar una separación, se debe corregir la forma de los picos asimétricos, tal como se explica al final del apartado 25.1

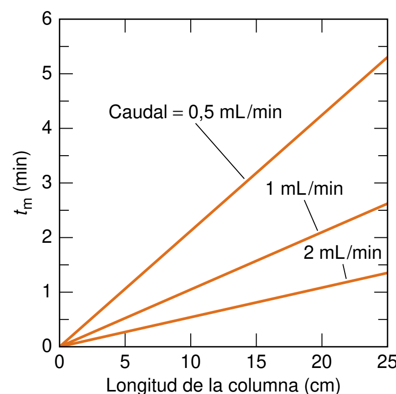


Figura 25.22 Tiempo (t_m) que invierte la fase móvil en atravesar una columna HPLC de 0,46 cm de diámetro, estimado mediante la ecuación $t_m \approx Ld_c^2/(2F)$, donde L es la longitud de la columna (cm), d_c es el diámetro de la columna (cm) y F es el caudal (mL/min).

Tabla 25.4 **Condiciones de partida en cromatografía de fase inversa**[1]

Fase estacionaria:	Partículas de sílice esféricas C_{18} o C_8, de diámetro 5 μm. Es preferible sílice menos ácida del tipo B (figura 25.7). Si se trabaja por encima de 50 °C, es preferible sílice protegida estéricamente (figura 25.8).
Columna:	Columna 0,46 × 15 cm para partículas de 5-μm[a] Columna de 0,46 × 7,5 cm para partículas de 3,5 μm (más rápido, misma resolución).
Caudal:	2,0 mL/min
Fase móvil:	CH_3CN/H_2O para analitos neutros. CH_3CN/tampón acuoso[b] para analitos iónicos. de 5% a 100% de CH_3CN en agua en elución en gradiente.
Temperatura:	35°–40 °C si se dispone de control de temperatura.
Tamaño de muestra:	25–50 μL que contengan ~25-50 μg de cada analito.

a. Una columna de dimensiones 0,30 × 15 cm reduce el consumo de disolvente en un $(0{,}30/0{,}46)^2$ = 43% del que se necesita en una columna de diámetro de 0,46 cm. El caudal se reduce a (0,43)(2,0 mL/min) = 0,86 mL/min.

b. El tampón es una disolución de fosfato 25.50 mM de pH 2-3, obtenida tratando H_3PO_4 con KOH. El K^+ es más soluble que el Na^+ en disolventes orgánicos, y produce menos colas. Añadir 0,2 g de azida de sodio por litro como conservante, si el tampón no se va a usar en seguida.

Selección del disolvente orgánico:

1. acetonitrilo,
2. metanol,
3. tetrahidrofurano

Para no tirar desechos tóxicos de tetrahidrofurano, se puede hidrolizar con acetato sódico antes de verterlo a la pila.[16]

Optimización con un disolvente orgánico

Combinando adecuadamente acetonitrilo, metanol y tetrahidrofurano con agua (o un tampón acuoso), se dispone de una gama suficiente de interacciones dipolares, por puentes de hidrógeno, para separar un gran número de compuestos por cromatografía de fase inversa. La primera mezcla de disolventes que se puede ensayar es acetonitrilo y agua. El acetonitrilo tiene una viscosidad baja, que permite una presión de trabajo relativamente baja y, además, la detección en el ultravioleta hasta 190 nm (tabla 25.2). A esta longitud de onda, muchos analitos potenciales presentan absorbancia. El metanol es el segundo disolvente orgánico a elegir, porque tiene mayor viscosidad, y una longitud de onda de corte mayor. El tetrahidrofurano es el tercer disolvente que se elegiría, porque es menos útil en el ultravioleta, se degrada lentamente por oxidación,[17] y se equilibra más lentamente con la fase estacionaria. Las condiciones generales iniciales en cromatografía HPLC de fase inversa aparecen en la tabla 25.4.

La figura 25.10 ilustra una sucesión de ensayos que se hicieron hasta establecer la composición de 35% v de CH_3CN (designado como B) y 65%v de tampón como buen disolvente para separar esa mezcla particular de analitos. El primer ensayo se hizo con una alta proporción de CH_3CN (90% de B), para asegurar la elución de todos los componentes de la muestra desconocida. A continuación se va disminuyendo el % de B, con objeto de separar todos los componentes. El eluyente con un 40% de B no separó adecuadamente los picos 2 y 3, y con un 30% de B el pico 8 tardó mucho tiempo en eluir. Por consiguiente se eligió un 35% de B.

Con un 35% de B, el pico 1 se eluye en 4,9 min, y el pico 8 en 125,2 min. El frente del disolvente aparece a un t_m = 2,7 min. Por tanto k' del pico 1 es (4,9 − 2,7)/2,7 = 0,8, y k' del pico 8 es (125,2 − 2,7/2,7= 45. Para $k' > 20$ está indicada una elución en gradiente (que se explica en el apartado 25.4). Si se pudieran resolver todos los picos de la figura 25.10 manteniendo $0{,}5 \leq k' \leq 20$, se podría conseguir una separación isocrática satisfactoria. Si no nos interesase medir los picos 2 y 3, probablemente una buena elección sería un 45% de B.

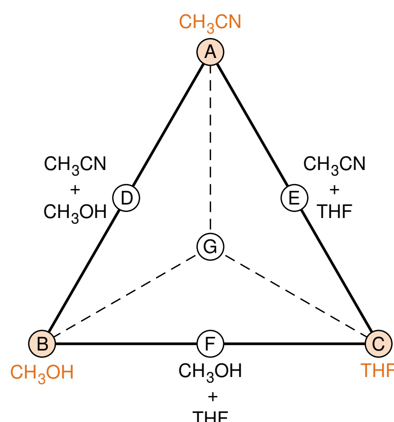


Figura 25.23 Triángulo para la elaboración de un método de HPLC. THF significa tetrahidrofurano. La figura 25.24 muestra cómo se aplica el procedimiento a una separación cromatográfica real.

Optimización con dos o tres disolventes orgánicos

Las figuras 25.23 y 25.24 ilustran un proceso sistemático para diseñar una separación con una combinación de disolventes. La elaboración del método se termina cuando la separación cumple los criterios de selección. Es posible conseguir una separación adecuada sin necesidad de seguir todos los pasos.

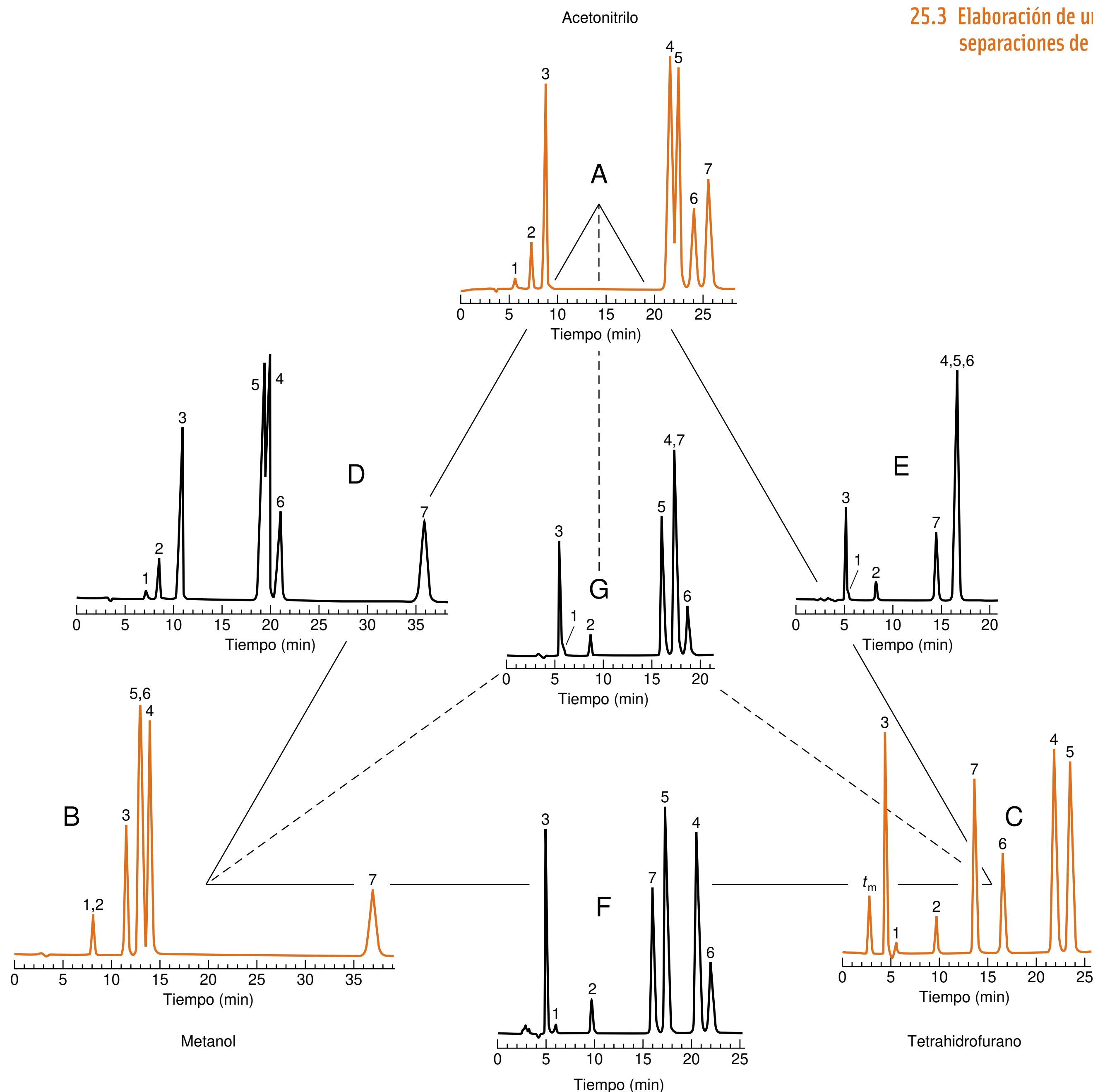


Figura 25.24 Aplicación del método del triángulo de elaboración de un método para separar siete compuestos aromáticos por HPLC. Columna: 0,46 × 25 cm Hypersil ODS (C_{18} sobre sílice de 5 μm) a temperatura ambiente (~22 °C). El caudal fue de 1 mL/min, con los siguientes disolventes: (A) acetonitrilo 30% v/tampón 70% v; (B) metanol 40%/tampón 60%; (C) tetrahidrofurano 32%/tampón 68%. El tampón acuoso era de KH_2PO_4 25 mM con 0,1 g/L de NaN_3, ajustado a pH 3,5 con HCl. Los puntos D, E y F son los puntos medios entre los vértices: D acetonitrilo 15%/metanol 20%/tampón 65%; (E) acetonitrilo 15%/tetrahidrofurano 16%/tampón 64%; (F) metanol 20%/tetrahidrofurano 16%/tampón 64%. El punto G es el centro del triángulo, y es una mezcla a partes iguales de A, B y C con una composición de acetonitrilo 10%/metanol 13%/tetrahidrofurano 11%/tampón 66%. El pico negativo que aparece en C, entre los picos 1 y 3, lo ocasiona el frente del disolvente. La identidad de los picos se estableció por medidas en el ultravioleta, mediante un espectrofotómetro de fila de fotodiodos: (1) alcohol bencílico; (2) fenol; (3) 3′,4′-dimetoxiacetofenona; (4) *m*-dinitrobenceno; (5) *p*-dinitrobenceno; (6) *o*-dinitrobenceno; (7) benzoína.

Paso 1. Optimizar la separación con acetonitrilo/tampón, con el resultado del cromatograma A de la figura 25.24.

Paso 2. Optimizar la separación con metanol/tampón, con el resultado del cromatograma B.

Paso 3. Optimizar la separación con tetrahidrofurano/tampón, con el resultado del cromatograma C.

Paso 4. Mezclar los disolventes usados en A, B y C, de dos en dos cada vez, en proporción 1:1, con el resultado de los cromatogramas D, E y F.

Paso 5. Construir una mezcla 1:1:1 con los disolventes con los que se obtuvieron A, B y C, con el resultado del cromatograma G.

Paso 6. Si algunos de los resultados de A a G son bastante buenos, seleccionar los dos mejores, y mezclar los disolventes para obtener combinaciones intermedias entre las de esos dos.

Si no se prevé una buena separación después del paso G, se tendría que recurrir a otra clase de columna o a otra forma de cromatografía.

Examinemos la figura 25.24 para ver cómo se aplica el procedimiento sistemático. El paso 1 genera el cromatograma A, variando las proporciones de acetonitrilo y tampón acuoso (como en la figura 25.10), para obtener la mejor separación con la restricción que $0,5 \leq k' \leq 20$. Con la composición óptima de 30% v de acetonitrilo/70% v de tampón, no se resuelven adecuadamente los picos 4 y 5, en vistas a un análisis cuantitativo.

En HPLC, al disminuir el caudal generalmente se mejora la resolución. Para la figura 25.24 se eligió un caudal de 1,0 mL/min, que es mejor que el de 2,0 mL/min recomendado en la tabla 25.4. Con un caudal menor, se decidió mantener $k' < 10$ (en lugar de <20), para que la duración del cromatograma continuase por debajo de ~25 min. En el cromatograma A, $k' = 1,1$ para el pico 1, y $k' = 8,1$ para el pico 7. Si el caudal hubiese sido 2,0 mL/min, k' hubiese sido < 20, y el cromatograma hubiese durado ~25 min.

El paso 2 busca la mezcla metanol/tampón que da la mejor separación, resultando ser la del cromatograma B. No es necesario empezar de nuevo con un 90% de metanol. La figura 25.25 nos permite seleccionar una mezcla de metanol/agua que tiene aproximadamente la misma fuerza eluyente que una mezcla dada de acetonitrilo/agua. Una línea vertical trazada a una composición de acetonitrilo del 30% (la composición usada en el cromatograma A) corta a la línea del metanol, aproximadamente, en un 40%. Por tanto un 40% de metanol tiene la misma fuerza eluyente que un 30% de acetonitrilo. El primer ensayo hecho para fijar el punto B en la figura 25.24 utilizó un 40% de metanol. Mediante un pequeño tanteo (con un 45% y un 35% de metanol) se demostró que un 40% de metanol daba la mejor separación, aunque la separación todavía es pobre. En el cromatograma B de la figura 25.24, los siete componentes dan sólo cinco picos. Cuando cambiamos de acetonitrilo a metanol, varía el orden de elución de algunos compuestos.

El modo de conocer a qué compuesto corresponde un pico es registrar todo el espectro UV del pico, a medida que se eluye, usando un espectrómetro de fila de fotodiodos.

El paso 3 genera el cromatograma C de la figura 25.24, usando tetrahidrofurano. La figura 25.25 nos dice que un 22% de tetrahidrofurano tiene la misma fuerza eluyente que un 30% de acetonitrilo. Cuando se ensaya un 22% de tetrahidrofurano, los tiempos de elución fueron demasiado largos. Mediante tanteo se vio que un 32% de tetrahidrofurano era la mejor opción. Los siete compuestos se separan bien en el cromatograma C en un tiempo aceptable. Sin embargo, existe un pico negativo asociado con el frente del disolvente, entre los picos 3 y 1, que interfiere en el análisis cuantitativo del compuesto 1. Se puede advertir que el orden de elución con tetrahidrofurano es muy diferente del de acetonitrilo. En general, variar el disolvente es una manera muy eficaz de cambiar la retención relativa de distintos compuestos.

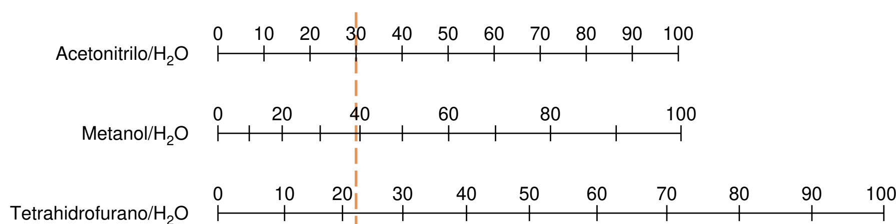


Figura 25.25 Nomograma del porcentaje en volumen de disolventes que tienen la misma fuerza eluyente. Una raya vertical corta la línea de cada disolvente a la misma fuerza eluyente. Por ejemplo, un 30% v de acetonitrilo/70% v de agua tiene aproximadamente la misma fuerza eluyente que un 40% v de metanol o un 22% v de tetrahidrofurano. [Tomado de L. R. Snyder, J. J. Kirkland y J. L. Glajch, *Practical HPLC Method Development* (Nueva York: Wiley, 1997).]

El paso 4 genera los cromatogramas D, E y F. La composición de D es una mezcla 1:1 de los disolventes usados en A y B. Dado que se usó un 30% de acetonitrilo en A y un 40% de metanol en B, entonces D debía tener un 15% de acetonitrilo/20% de metanol/65% de tampón. Análogamente, E se obtuvo mediante una mezcla 1:1 de los disolventes utilizados en A y C. El cromatograma F se obtuvo con una mezcla 1:1 de los disolventes correspondientes a los cromatogramas B y C.

El cromatograma D no es aceptable, porque se solapan los picos 4 y 5. El cromatograma E es totalmente rechazable, porque los picos 1 y 3 se solapan, lo mismo que los 4, 5 y 6. Pero el cromatograma F es el que se estaba buscando. Todos los picos se separan, y el primer pico (3) se aparta adecuadamente del pico negativo que origina el disolvente. La composición del disolvente en el punto F (20% de metanol/16% de tetrahidrofurano/64% de tampón) cumple con lo que pretendíamos. Los picos 4 y 6 tienen una resolución mínima de 1,8. (Es verdad que se hubiera preferido una resolución mayor que 2,0.) Todos los picos son simétricos, y tienen un k' dentro del intervalo 0,9 − 7,5. La presión de trabajo se mantuvo dentro de un valor razonable para el sistema.

$$\text{Resolución} = \frac{\Delta t_r}{w_m} = \frac{\Delta t_r}{1{,}70 w_{1/2}}$$

Δt_r = Separación entre picos
w_m = Anchura media en la línea base
$w_{1/2}$ = Anchura media a la mitad de la altura

Si ninguno de los ensayos hubiese dado un buen resultado, el paso 5 hubiera generado el cromatograma G, de la figura 25.24 usando una mezcla 1:1:1 de los disolventes usados en A, B y C. A título informativo, se muestra el resultado que se hubiese obtenido en el cromatograma G. Los picos 1 y 3 se solapan, lo mismo que los picos 4 y 7.

Si algunas de las composiciones A-G fuesen casi satisfactoria, podría ser mejor alguna composición intermedia. Por ejemplo, si A y D fuesen suficientemente buenas, es posible que una mezcla de A y D fuera mejor.

Después de optimizar el disolvente, podría ser aún necesario mejorar la resolución en algunos casos. Para aumentar la resolución, se puede:

- Disminuir el caudal
- Aumentar la longitud de la columna
- Disminuir el tamaño de partícula de la columna

La temperatura como variable

La variación de la temperatura de la columna puede afectar a la retención relativa de los diferentes compuestos de una mezcla. La temperatura influye especialmente en compuestos iónicos (como en cationes amonio y aniones carboxilato), y en moléculas con múltiples sustituyentes polares. La figura 25.26 sugiere un procedimiento sistemático para desarrollar un método, considerando la composición del disolvente y la temperatura como las dos variables independientes.[1] Si se trabaja a temperatura elevada, el pH debe ser inferior a 6, para retrasar la disolución de la fase estacionaria de sílice.

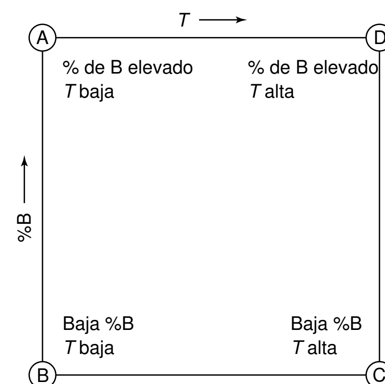


Figura 25.26 Elaboración de un método isocrático en HPLC usando la composición del disolvente (%B) y la temperatura (*T*) como variables independientes. El %B y *T* se hacen variar entre un valor máximo y un valor mínimo. Basándose en la forma de los cromatogramas que resultan de las condiciones A–D, se pueden seleccionar condiciones intermedias para mejorar la separación.

Uso del ordenador

La elaboración de un método se simplifica enormemente mediante simulaciones por ordenador, usando programas comerciales. Introduciendo un pequeño número de experiencias reales, un programa puede predecir los efectos de la composición del disolvente y de la temperatura, en separaciones isocráticas o en gradiente. Con un ordenador se pueden hallar las condiciones óptimas en unos minutos, en lugar de días de trabajo en el laboratorio. Sin duda alguna, se debe verificar la predicción con una experiencia real. Los programas comerciales pueden ahorrar mucho dinero cuando se prepara un método en laboratorios industriales.

25.4 Separaciones en gradiente

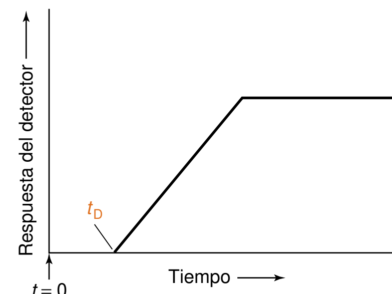
La figura 25.10 muestra una separación isocrática de 8 compuestos, pero que exige más de dos horas para llevarla a cabo. Se ve, pues, que si se elige una fuerza de eluyente suficientemente baja para resolver los primeros picos (2 y 3), la elución de los siguientes picos resulta muy lenta. Para mantener la resolución deseada, y al mismo tiempo disminuir la duración del análisis, se puede seleccionar el *gradiente segmentado* (un gradiente con varias partes distintas) que se muestra en la figura 25.11. Los picos 1-3 se separan con una fuerza eluyente baja (30% B). Entre t = 8 y 13 min, B aumenta linealmente de 30 a 45%, para eluir los picos intermedios. Entre t = 28 y 30 min, B aumenta linealmente, desde 45 a 80%, para eluir los últimos picos.

Volumen y tiempo de demora

Los equipos HPLC poseen un cierto volumen, llamado **volumen de demora**, entre el punto en que los disolventes se mezclan y llegan a la columna. El *tiempo de demora*, t_D, es el tiempo necesario para que el gradiente llegue a la columna. Los volúmenes de demora valen desde 0,5 a 10 mL en los distintos equipos. El aparato usado para generar la figura 25.11 tiene un volumen de demora de 5 mL, y el caudal fue de 1,0 mL/min. Por tanto, el

$$t_D = \frac{\text{volumen de demora (mL)}}{\text{caudal (mL/min)}}$$

Figura 25.27 Medida del tiempo de retardo (t_D) mediante un disolvente no absorbente en el depósito A y uno absorbente débil en el B. El gradiente desde cero hasta 100% de B se inicia en $t = 0$, pero no comienza a llegar al detector hasta un tiempo t_D. Para hacer esta medida, la columna se saca del sistema. La respuesta real será más suave, en lugar de las intersecciones bruscas que se muestran aquí.



tiempo de demora es de 5 minutos. Una variación de disolvente, iniciada a los 8 minutos, alcanza la columna 13 minutos después.

Las diferencias de volúmenes de demora entre diferentes equipos son una de las principales razones por las que las condiciones de una separación en gradiente en un cromatógrafo no son transferibles necesariamente a otro. Es útil citar el volumen de demora del equipo usado cuando se informa sobre una separación en gradiente. Una manera de compensar el volumen de demora es inyectar la muestra al tiempo t_D en lugar de $t = 0$.

El volumen de demora de un equipo se puede medir desconectando primero la columna y conectando el tubo de entrada directamente al tubo de salida. Poner agua en los depósitos de A y B del sistema de suministro de disolventes. Añadir un 0,1% v de acetona al depósito B. Programar el gradiente de forma que vaya de 0 a 100% de B, en 20 minutos, y empezar el gradiente a $t = 0$. Con el detector ajustado a 260 nm, la respuesta idealmente sería como la que se representa en la figura 25.27. El tiempo que transcurre desde el principio del gradiente ($t = 0$) y el principio de respuesta en el detector es el tiempo de demora, t_D.

La elución en gradiente es una estupenda manera de empezar el diseño de un método

- El primer ensayo sobre una nueva mezcla se debe hacer en gradiente.
- Si $\Delta t/t_G > 0{,}25$, usar elución en gradiente.
- Si $\Delta t/t_G < 0{,}25$, usar elución isocrática.
- El disolvente isocrático debe tener la misma composición aplicada a la columna en el punto medio del intervalo Δt.

La manera más rápida de analizar una mezcla nueva, con objeto de decidir si se usa una elución isocrática o en gradiente, es aplicar un gradiente aproximado, como el que se muestra en la figura 25.28*a*.[18] Esta figura muestra cómo se separa la misma mezcla de la figura 25.10, mediante un gradiente lineal con acetonitrilo desde 10 a 90% en 40 minutos. El *tiempo gradiente,* t_G, es el tiempo a lo largo del cual varía la composición del disolvente (40 min). Sea Δt la diferencia de tiempos de retención de los picos primero y último del cromatograma. En la figura 25.28a, $\Delta t = 35{,}5 - 14 = 21{,}5$ min. El criterio sobre si se debe o no utilizar un gradiente es

$$\text{Usar gradiente si } \Delta t/t_G > 0{,}25 \qquad \text{Usar elución isocrática si } \Delta t/t_G < 0{,}25$$

Si todos los picos se eluyen en un intervalo pequeño de disolvente, es factible una elución isocrática. Si se necesita un intervalo amplio de disolvente, la elución en gradiente es más práctica. En la figura 25.27a , $\Delta t/t_G = 21{,}5/40 = 0{,}50 > 0{,}25$. Por consiguiente, está recomendada la elución en gradiente. La elución isocrática es posible, pero el tiempo que se necesita en la figura 25.10 es demasiado grande.

Si estuviera indicada una elución isocrática porque $\Delta t/t_G < 0{,}25$, un buen disolvente de partida tendría la composición requerida para el punto medio del intervalo Δt. Es decir, si el primer pico se eluye a los 10 min y el último pico a los 20 min, un disolvente isocrático razonable tendría la composición del gradiente a los 15 min.

Elaboración de un método de una separación en gradiente

Pasos para desarrollar un método en gradiente:

1. Utilizar un gradiente grande (por ejemplo, de 5 a 100% B) a lo largo de 40 - 60 minutos. A partir de este ensayo, decidir si es mejor una elución en gradiente o isocrática.
2. Si se elige una separación en gradiente, eliminar las fases del gradiente anteriores al primer pico, y las que siguen al último pico. Usar el mismo tiempo de gradiente que en el paso 1.
3. Si la separación en el paso 2 es aceptable, intentar reducir el tiempo de gradiente para reducir el tiempo de análisis.

El primer ensayo debe examinar un amplio margen de fuerza eluyente. La figura 25.28a usó un gradiente de acetonitrilo desde 10 a 90% de B, en 40 minutos. Como el tiempo de demora era de 5 minutos y el gradiente empezó a $t = 0$, el gradiente empezó a llegar a la columna a $t = 5$ min. (Hubiera sido mejor inyectar la muestra a $t = 5$ min, pero no se hizo.) Curiosamente, el primer ensayo de la figura 25.28 dio una separación satisfactoria de los 8 picos. Podríamos haber parado en este punto, si estuviésemos dispuestos a una duración del cromatograma de 36 min.

Cuando se elabora un método en gradiente, el siguiente paso es separar los picos escogiendo un gradiente más suave. Para un tiempo de demora de cinco minutos, el perfil del

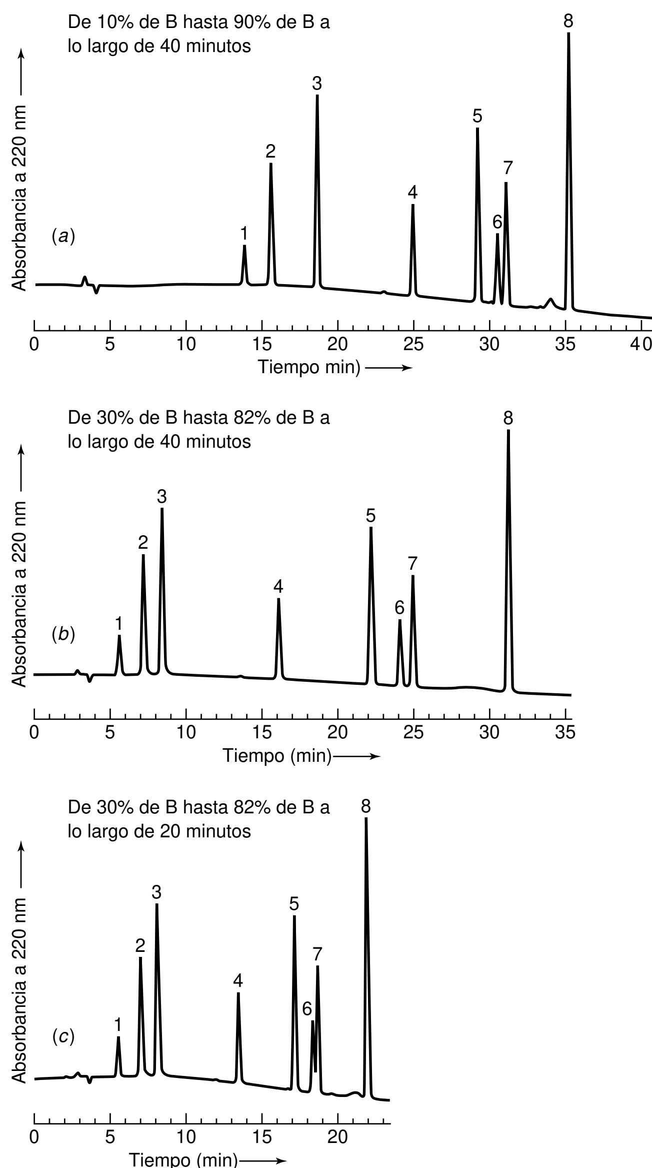


Figura 25.28 Separaciones en gradiente lineal de la misma mezcla usada en la figura 25.10, con la misma columna y el mismo sistema disolvente [tampón (disolvente A) con acetonitrilo (disolvente B)] a un caudal de 1,0 mL/min. El tiempo de demora fue de cinco minutos.

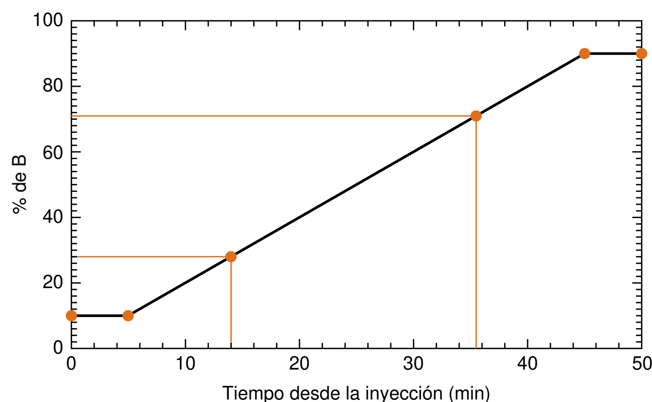


Figura 25.29 Gráfico que muestra el gradiente de disolvente de la figura 25.28a. El gradiente empezó al tiempo de inyección $t = 0$, pero el tiempo de demora fue de 5 minutos. Por tanto, el disolvente fue 10% de B durante los primeros 5 minutos. A continuación, la composición aumentó linealmente hasta 90% de B durante 40 minutos. Después de $t = 45$ minutos, se mantuvo constante la composición en 90% B.

gradiente para la figura 25.28*a* es como el de la figura 25.29. El pico 1 se eluyó a los 14 minutos con un 28% de B. El pico 8 se eluyó hacia los 35,5 min, cuando el disolvente tenía un 71% de B. Es decir, las porciones del gradiente entre un 10 y un 28% de B, y entre un 71 y un 90%, no son realmente necesarias. Por consiguiente, se podría hacer un gradiente desde un 28 a un 71% de B en el mismo tiempo t_G (40 min). Las condiciones elegidas para el cromatograma de la figura 25.28*b* fueron algo diferentes: de 30 a 82% de B, en 40 min. Este gradiente separó los picos, y redujo algo el tiempo a 32 minutos.

En la figura 25.28*c* se quiso ver si un gradiente más brusco podría reducir el tiempo del cromatograma. Los límites del gradiente fueron los mismos que en el cromatograma B, pero t_G se redujo a 20 minutos. Los picos 6 y 7 no se resuelven por completo con un tiempo más corto de gradiente. El cromatograma B representa las condiciones razonables de una separación en gradiente.

Si la separación obtenida en la figura 25.28*b* no fuera aceptable, se podría intentar mejorarla, reduciendo el caudal, o pasando a un *gradiente segmentado*, como el de la figura 25.11. La justificación de un gradiente segmentado es usar una buena composición de disolvente para cada región dada del cromatograma, y después aumentar el % de B para la región siguiente. Es fácil jugar con el caudal y los perfiles de gradiente. Procedimientos más difíciles para mejorar una separación pueden ser cambiar el disolvente, usar una columna más larga, un tamaño de partícula menor, o cambiar la fase estacionaria.

Con todas estas herramientas, normalmente, se puede encontrar una manera de separar los componentes de una mezcla, si no contiene demasiados compuestos. Si falla la cromatografía de fase inversa, se puede usar la cromatografía de fase normal, o alguno de los métodos que se explican en el siguiente capítulo. La elaboración de un método adecuado es en parte ciencia, en parte arte y en parte suerte.

Términos importantes

Cromatografía de fase inversa
Cromatografía de fase normal
Cromatografía de líquidos de alta eficacia
Derivatización
Detector de dispersión de luz previa evaporación
Detector de índice de refracción
Detector de ultravioleta
Detector electroquímico
Diálisis
Elución en gradiente
Elución isocrática
Fase estacionaria enlazada
Fluido supercrítico
Fuerza eluyente
Partículas microporosas
Precolumna
Sustancia hidrófila
Sustancia hidrófoba
Volumen de demora
Volumen muerto

Resumen

La cromatografía de líquidos de alta eficacia (HPLC) se lleva a cabo haciendo pasar, mediante una bomba, un disolvente a alta presión a través de una columna, que contiene partículas de fase estacionaria de un diámetro entre 3 y 10 μm. Cuanto menor es el tamaño de partículas, más eficaz es la columna, pero mayor resistencia ofrece a la corriente. Lo más común es utilizar partículas microporosas de sílice, con una fase líquida enlazada covalentemente, como grupos octadecilo ($C_{18}H_{37}$). La fuerza del eluyente es una medida de la capacidad de un disolvente dado para eluir solutos de la columna. En cromatografía de fase normal, la fase estacionaria es polar y se usa un disolvente menos polar. La fuerza del eluyente aumenta a medida que aumenta la polaridad del disolvente. La cromatografía de fase inversa emplea una fase estacionaria no polar y un disolvente polar. La fuerza del eluyente aumenta a medida que disminuye la polaridad del disolvente. La mayoría de las separaciones de compuestos orgánicos se puede hacer en columnas de fase inversa. La cromatografía de fase normal es buena para separar isómeros. Las fases quirales se usan para separar isómeros. En el siguiente capítulo se describen técnicas para separar iones inorgánicos, polímeros y macromoléculas biológicas.

Si en cromatografía de fase inversa se usa una disolución que es mezcla de disolvente orgánico y agua, la fuerza del eluyente aumenta al aumentar el porcentaje de disolvente orgánico. Si el disolvente tiene una composición fija, el proceso se llama elución isocrática. En una elución en gradiente, la fuerza eluyente aumenta durante la cromatografía, porque aumenta el porcentaje de disolvente fuerte.

Una pequeña precolumna, que contiene la misma fase estacionaria que la columna analítica y colocada delante de ésta, la protege de contaminantes, como partículas o solutos que se adsorben irreversiblemente. Se necesita una bomba de alta calidad para obtener un flujo uniforme de disolvente. La válvula de inyección permite introducir la muestra de forma rápida y precisa. La columna se debe alojar preferiblemente en una cámara caliente, para mantener constante la temperatura. La eficacia de una columna aumenta al elevar la temperatura, porque de ese modo aumenta la velocidad de transferencia de masa entre las fases. La detección más común es por absorción ultravioleta; la detección por índice de refracción es más universal, pero menos sensible. Los detectores electroquímicos y de fluorescencia son extremadamente sensibles, pero selectivos. En la cromatografía de fluidos supercríticos se separan solutos no volátiles mediante un proceso cuya eficacia, rapidez y detección se asemeja mucho más a la cromatografía de gases que a la de líquidos.

Los pasos que hay que seguir para desarrollar un método son (1) determinar la finalidad del análisis, (2) seleccionar un método de

preparación de muestra, (3) elegir un detector y (4) usar un procedimiento sistemático para seleccionar el disolvente en una elución isocrática o en gradiente. Los primeros tres disolventes a estudiar en separaciones de fase inversa son, junto con el agua, acetonitrilo, metanol y tetrahidrofurano. Se puede optimizar una separación variando los disolventes, o usando un disolvente y la temperatura como las variables principales. Si se necesita mayor resolución, se puede disminuir el caudal, o se puede usar una columna más larga, o partículas de tamaño más pequeño. Los criterios de una buena separación son $0,5 \le k' \le 20$, la resolución $\ge 2,0$, la presión de trabajo ≤ 15 MPa, y el factor de asimetría entre 0,9 y 1,5. En la elución en gradiente, la composición del disolvente no empieza a cambiar hasta que ha pasado el volumen de demora, desde el punto en que se mezclan los disolventes hasta la cabeza de la columna. Un amplio gradiente es una buena práctica inicial para determinar si se usa una elución isocrática o en gradiente.

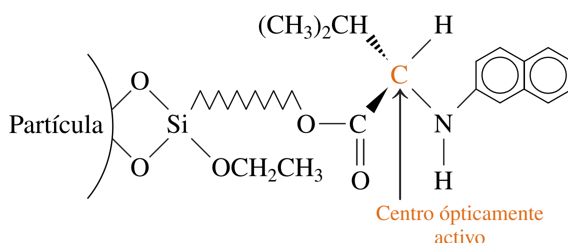
Ejercicios

25.A. Una mezcla conocida de los compuestos A y B dio los siguientes resultados en HPLC:

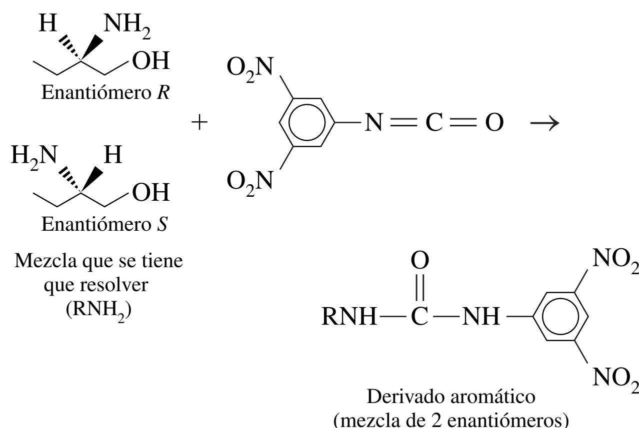
Compuesto	Concentración (mg/mL en la mezcla)	Área de pico (cm^2)
A	1,03	10,86
B	1,16	4,37

Se preparó una disolución mezclando 12,49 mg de B y 10,00 mL de una muestra desconocida que contenía sólo A, y diluyendo a 25,00 mL. Los picos observados de A y de B tuvieron un área de 5,97 y 6,38 cm^2, respectivamente. Hallar la concentración de A (mg/mL) en la muestra desconocida.

25.B. Una fase estacionaria enlazada para la separación de isómeros ópticos tiene la siguiente estructura.



Para resolver los enantiómeros de aminas, alcoholes o tioles, primero se derivatizan los compuestos con un grupo nitro aromático, que aumenta su interacción con la fase enlazada, y los hace observables en un detector espectrofotométrico.

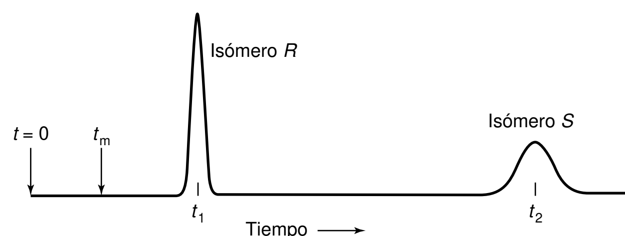


Cuando se eluye la mezcla con un 20% en volumen de 2-propanol en hexano, el enantiómero *R* se eluye antes que el enantiómero *S*, con los siguientes parámetros cromatográficos:

$$\text{Resolución} = \frac{\Delta t_r}{w_m} = 7,7 \qquad \text{retención relativa} = 4,53$$

$$k' \text{ del isómero } R = 1,35 \qquad t_m = 1,00 \text{ min}$$

donde w_m es la anchura media de los dos picos gaussianos en su base.



a) Hallar t_1, t_2 y w_m en unidades de minutos.

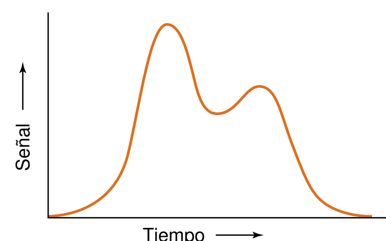
b) La anchura de un pico a la altura media es $w_{1/2}$ (figura 23.9). Si el número de platos teóricos de cada pico es el mismo (una buena suposición), hallar la $w_{1/2}$ de un pico.

c) El área de un pico gaussiano vale 1,064 × altura del pico × $w_{1/2}$, donde $w_{1/2}$ es la anchura a la altura media en la figura 23.9. Dado que las áreas debajo de las dos bandas deben ser iguales, hallar las alturas relativas de pico ($\text{altura}_R/\text{altura}_S$).

25.C. ***a***) Representar el tiempo de retención de los picos A, B y D del cromatograma de la figura 25.24, en función de la posición a lo largo de la línea AB. Predecir los tiempos de retención para composiciones del disolvente intermedias entre A y D, y entre D y B. Dibujar un diagrama de rayas (representando cada pico con una línea vertical) de los dos cromatogramas previstos.

b) ¿Cuál sería la composición del disolvente en los puntos medios entre A y D? ¿Y entre D y B?

25.D. Un cromatograma consta de los dos picos que aparecen en la siguiente ilustración.



Según la ecuación 23.30, la resolución viene dada por la siguiente ecuación:

$$\text{Resolución} = \frac{\sqrt{N}}{4}\left(\frac{\alpha - 1}{\alpha}\right)\left(\frac{k'_2}{1 + k'_m}\right)$$
$$\approx \frac{\sqrt{N}}{4}\left(\frac{\alpha - 1}{\alpha}\right)\left(\frac{k'_m}{1 + k'_m}\right)$$

a) Se pueden disminuir los factores de capacidad, aumentando la fuerza del disolvente. Esbozar cómo sería el cromatograma si N y α se mantuviesen constantes, pero aumentase k'_m. Esbozar el cromatograma si k'_m disminuyese.

b) Si se cambia el disolvente y la fase estacionaria, la retención relativa, α, varía. Esbozar el cromatograma si N y k'_m se mantuviesen constantes y aumentase α.

c) Si se aumenta la longitud de la columna y disminuye el caudal o el tamaño de partícula, se puede aumentar el número de platos, N. Esbozar el cromatograma si α y k'_m se mantuviesen constantes, pero aumentase N.

Problemas

Cromatografía de líquidos de alta eficacia

25.1. ***a)*** ¿Por qué aumenta la fuerza eluyente a medida que el disolvente se hace menos polar en cromatografía de fase inversa, mientras que aumenta a medida que el disolvente se hace más polar en cromatografía de fase normal?

b) ¿Qué clase de gradiente se usa en la cromatografía de fluidos supercríticos?

25.2. ¿Por qué es prácticamente independiente del soluto la fuerza relativa eluyente de los disolventes en cromatografía de adsorción?

25.3. ***a)*** ¿Por qué se necesita alta presión en HPLC?

b) ¿Qué es una fase enlazada en cromatografía líquida?

25.4. ***a)*** Usar la ecuación 25.1 para estimar la longitud necesaria de columna para conseguir $1{,}0 \times 10^4$ platos, si el tamaño de partícula de la fase estacionaria es de 10,0, 5,0 ó 3,0 μm.

b) ¿Por qué dan mejor resolución las partículas más pequeñas?

25.5. Si una columna de 15 cm de longitud tiene una altura de plato de 5,0 μm, ¿cuál será la semianchura (en segundos) de un pico que eluye a 10,0 min? Si la altura de plato es de 25 μm, ¿cuál será la semianchura?

25.6. ¿Por qué las fases estacionarias de sílice microporosa, por lo general, sólo se pueden utilizar en el intervalo de pH 2-8?

25.7. ¿Cómo actúan los aditivos, como la trietilamina, para reducir las colas de ciertos solutos?

25.8. Los picos en HPLC no deben tener un factor de asimetría, A/B en la figura 23.13, fuera del intervalo 0,9-1,5.

a) Esbozar la forma de un pico con una asimetría de 1,8.

b) ¿Qué se puede hacer para corregir la asimetría?

25.9. ***a)*** Esbozar un gráfico de la ecuación de van Deemter (altura de plato frente a velocidad de flujo). ¿Cómo sería la curva, si el término de camino múltiple fuera 0? ¿Y si el término de difusión longitudinal fuese 0? ¿Y si término del tiempo finito de equilibrado fuera 0?

b) Explicar por qué la curva de van Deemter de la figura 25.3 para partículas de 3 μm es, prácticamente, horizontal a caudales altos. ¿Qué se puede decir sobre los términos de la ecuación de van Deemter para partículas de 3 μm?

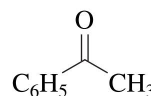
25.10. Usando la figura 25.12, sugerir qué tipo de cromatografía de líquidos se podría utilizar para separar compuestos en cada una de las siguientes categorías:

a) Masa molecular < 2 000, solubles en octano.
b) Masa molecular <2 000, solubles en dioxano.
c) Masa molecular < 2 000, iónicos.
d) Masa molecular > 2 000, solubles en agua, no iónicos, tamaño 50 nm.
e) Masa molecular > 2 000, solubles en agua, iónicos.
f) Masa molecular > 2 000, solubles en tetrahidrofurano (THF), tamaño 50 nm.

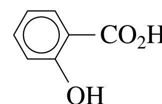
25.11. Las partículas de sílice microporosa de una densidad 2,2 g/mL y un diámetro de 10 μm tienen un superficie específica de 300 m^2/g. Calcular el área superficial, si la sílice esférica fueran partículas compactas. ¿Qué nos dice esto sobre la forma o porosidad de las partículas?

25.12. Los factores de capacidad de tres solutos separados en una fase estacionaria no polar C_8 son como se indica abajo. El eluyente fue una mezcla 70:30 (vol/vol) de tampón citrato 50 mM (ajustado a pH con amoniaco) y metanol. Dibujar la especie dominante de cada compuesto a cada pH de la tabla, y explicar el comportamiento de los factores de capacidad.

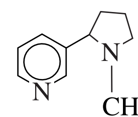
Analito	pH 3	pH 5	pH 7
Acetofenona	4,21	4,28	4,37
Ácido salicílico	2,97	0,65	0,62
Nicotina	0,00	0,13	3,11



Acetofenona



Ácido salicílico
$pK_a = 2{,}97$



Nicotina
$pK_1 = 3{,}15$
$pK_2 = 7{,}85$

25.13. *Cromatografía/espectrometría de masas*. El metabolismo de la cocaína en ratas se puede estudiar inyectándoselas y tomando periódicamente muestras de sangre para medir los niveles de sus metabolitos por HPLC/espectrometría de masas. Para hacer el análisis cuantitativo, se mezclan con la muestra de sangre patrones internos marcados isotópicamente. La sangre se analizó por cromatogra-

fía de fase inversa con un eluyente ácido, y usando como detector espectrometría de masas de ionización química a presión atmosférica. El espectro de masas de los productos de disociación, activada por colisión, del ion positivo de *m/z* 340 es el que se muestra en la figura. La detección de la reacción escogida (del ion *m/z* 304 del filtro de masas Q1 y del ion *m/z* 182 del filtro Q3 en la figura 22.20) dio un único pico cromatográfico de cocaína a los 9,22 minutos. El estándar interno de $^2H_5$-Cocaína dio un único pico a 9,19 para el ion *m/z* 309 (Q1) →182 (Q3).

a) Dibujar una estructura del ion de *m/z* 304. ¿Por qué se usó un eluyente ácido en la cromatografía?

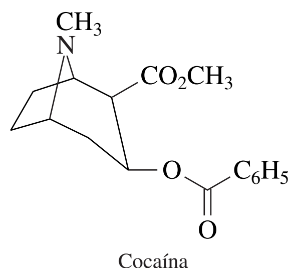
b) Sugerir una estructura del ion de *m/z* 182.

c) Los picos intensos a *m/z* 182 y 304 no tienen análogos isotópicos de *m/z* 183 y 305. Explicar la razón.

d) El plasma de la rata es muy complejo, y contiene todos los componentes de la sangre más la cocaína y sus productos metabólicos. ¿Por qué el cromatograma tiene un solo pico claro?

e) Dado que la cocaína deuterada sólo tiene dos picos importantes en el espectrómetro de masas a *m/z* 309 y *m/z* 182, ¿qué átomos están marcados con deuterio?

f) Explicar cómo se podría usar la cocaína deuterada para medir la cocaína en sangre.



Cocaína

25.14. ***a***) Los compuestos aromáticos no polares se separaron por HPLC usando una fase enlazada de octadecilo (C_{18}). El eluyente fue una disolución de metanol al 65% v en agua. ¿Cómo se verían afectados los tiempos de retención si se hubiera usado en su lugar un metanol al 90%?

b) Se pasó a través de la misma columna descrita en ***a*** una mezcla de ácido octanoico y 1-aminooctano, usando un eluyente formado por una mezcla de metanol 20%/tampón (pH 3) 80%. Decir qué compuesto se espera que eluya primero, y por qué.



Ácido octanoico



1-Aminooctano

25.15. Supongamos que una columna HPLC produce picos gaussianos y el detector mide la absorbancia a 254 nm. Se inyecta en la columna una muestra que contiene una misma cantidad de moles de los compuestos A y B. El compuesto A ($\varepsilon_{254} = 2{,}26 \times 10^{-4}$ M^{-1} cm^{-1}) da un pico de $h = 128$ mm de anchura media $w_{1/2} = 10{,}1$ mm. El compuesto B ($\varepsilon_{254} = 1{,}68 \times 10^4$ M^{-1} cm^{-1}) da un pico de anchura media $w_{1/2} = 7{,}6$ mm. ¿Cuál es la altura del pico B en milímetros?

Elaboración de un método

25.16. ***a***) Explicar cómo se mide k' y la resolución.

b) Indicar tres métodos de medir t_m en cromatografía de fase inversa.

c) Estimar t_m de una columna de $0{,}46 \times 15$ cm que contiene partículas de 5 µm trabajando con un caudal de 1,5 mL/min. Estimar t_m si el tamaño de partícula fuera 3,5 µm.

25.17. ¿Qué diferencia existe entre volumen muerto y volumen de demora? ¿Cómo afecta a un cromatograma cada uno de estos volúmenes?

25.18. ¿Qué significa que un procedimiento de separación es robusto? ¿Por qué es deseable que sea así?

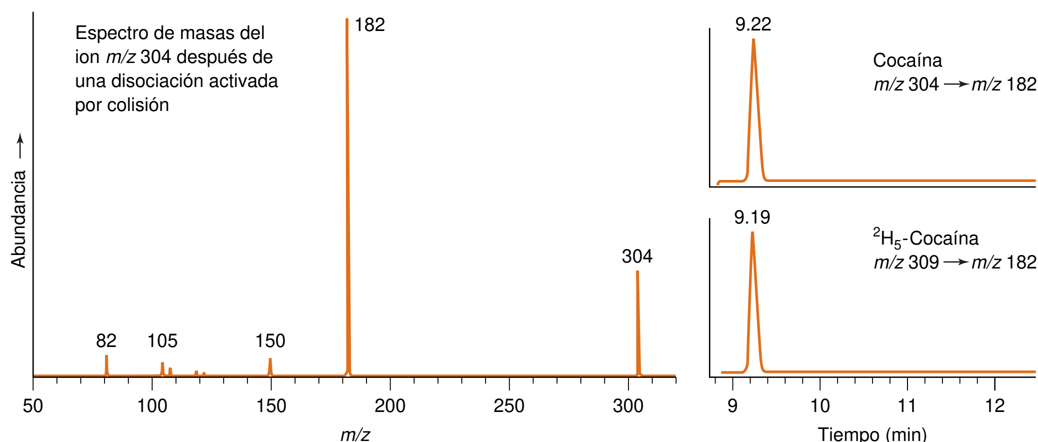


Figura para el problema 25.13:
(izquierda) Espectro de masas de los productos obtenidos por disociación activada por colisión del ion positivo *m/z* 304 del espectro de masas de cocaína, obtenido por ionización química a presión atmosférica. *(derecha)* Cromatograma obtenido por detección de reacción seleccionada. [Tomado de G. Singh, V. Arora, P. T. Fenn, B. Mets y I. A. Blair, «Isotope Dilution Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry Assay for Trace Analysis of Cocaine and Its Metabolites in Plasma», *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 2021.]

25.19. ¿Cuáles son los criterios de una adecuada separación cromatográfica?

25.20. Explicar cómo se usa una elución en gradiente en el primer ensayo para elaborar un método, y decidir así si es más apropiada una elución isocrática o en gradiente.

25.21. ¿Cuáles son los pasos generales para elaborar una separación isocrática en cromatografía en fase inversa usando un disolvente orgánico?

25.22. ¿Cuáles son los pasos generales para diseñar una separación isocrática en cromatografía en fase inversa, usando dos disolventes orgánicos?

25.23. ¿Cuáles son los pasos generales para elaborar una separación isocrática en cromatografía de fase inversa, usando como variables un disolvente orgánico y la temperatura?

25.24. La «regla del factor tres» afirma que el factor de capacidad de un soluto dado aumenta *aproximadamente* tres veces cuando la fase orgánica aumenta un 10%. En la figura 25.10, t_m = 2,7 min. Hallar k' del pico 5 para 50% de B en la figura 25.10. Predecir el tiempo de retención del pico 5 para 40% de B y comparar los tiempos observados y predichos.

25.25. Construir un gráfico que muestre los tiempos de retención de los picos 6, 7 y 8 de la figura 25.10 en función del % de acetonitrilo (% de B) en el eluyente. Predecir el tiempo de retención del pico de 8 para un 45% de B.

25.26. ***a*)** Construir un gráfico que muestre el tiempo de retención de cada pico de los cromatogramas B, F y C de la figura 25.24 en función de la posición sobre la línea BC. Predecir los tiempos de retención para las composiciones de los disolventes a medio camino entre F y B, y entre F y C. Dibujar un diagrama de rayas (representando cada pico como una raya vertical) de cada uno de los dos cromatogramas predichos.

***b*)** ¿Cuáles serían las composiciones del disolvente en un punto intermedio entre B y F, y entre F y C?

25.27. Suponer que en la figura 25.23 las concentraciones óptimas de disolvente en los puntos A, B y C son 50% acetonitrilo, 60% metanol y 40% de tetrahidrofurano, respectivamente. ¿Cuál será la composición de los disolventes en los puntos D, E, F y G?

25.28. Un procedimiento publicado para separación en fase inversa de una mezcla determinada precisa una elución isocrática con un 48% de metanol y un 52% de agua. Si se quiere cambiar el procedimiento, usando en su lugar acetonitrilo/agua, ¿cuál sería un buen porcentaje de acetonitrilo para empezar a probar?

25.29. ***a*)** Cuando se intenta separar una mezcla desconocida por cromatografía en fase inversa con 50% acetonitrilo/50% agua, los picos están demasiado juntos, y se eluyen en el intervalo k' = 2–6. ¿Se debería usar una mayor o menor concentración de acetonitrilo en la siguiente elución?

***b*)** Cuando se intenta separar una mezcla desconocida mediante cromatografía en fase normal con 50% hexano/50% metil-*t*-butiléter, los picos están demasiado juntos y son eluidos en el intervalo k' = 2–6. ¿Se debería usar una mayor o menor concentración de hexano en la siguiente elución?

25.30. Se ensayó una separación en gradiente de una mezcla de 14 compuestos, en fase inversa, variando la composición de acetonitrilo desde 5 a 100%, a lo largo de 60 min. La muestra fue inyectada a un tiempo t = tiempo de demora. Todos los picos fueron eluidos entre 22 y 41 min.

***a*)** ¿Es la mezcla más apropiada para elución isocrática o en gradiente?

***b*)** Si la siguiente elución es en gradiente, seleccionar el % de acetonitrilo inicial y final, y el tiempo del gradiente.

25.31. Después de optimizar una elución isocrática con muchos disolventes, el cromatograma tiene una resolución de 1,2 entre los dos picos más cercanos. ¿Cómo se podría mejorar la resolución, sin cambiar los disolventes?

Prácticas de laboratorio

S. M. Joseph y J. A. Palasota, «Combined Effects of pH and Percent Methanol on HPLC Separation of Benzoic Acid and Phenol», *J. Chem. Ed*., **2001**, *78*, 1381.

J. Cannon, D. Li, S. G. Wood, N. L. Owen, A. Gromova y V. Lutsky, «Investigation of Secondary Metabolites in Plants», *J. Chem. Ed*., **2001**, *78*, 1234.

E. J. Volker, D. DiLella, K. Terneus, C. Baldwin y I. Volker, «The Determination of Ergosterol in Environmental Samples», *J. Chem. Ed*., **2000**, *77*, 1621.

J. Huang, S. Maybury y J. C. Sagebiel, «Hot Chili Peppers: Extraction, Cleanup, and Measurement of Capsaicin», *J. Chem. Ed*., **2000**, *77*, 1630.

E. Dolan, Y. Zhang y D. Klarup, «The Distribution Coefficient of Atrazine with Illinois Soils», *J. Chem. Ed*., **1998**, *75*, 1609.

L. M. Wingen, J. C. Low y B. J. Finlayson-Pitts, «Chromatography, Absorption, and Fluorescence: A New Instrumental Analysis Experiment on the Measurement of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Cigarette Smoke», *J. Chem. Ed*., **1998**, *75*, 1599.

G. K. Ferguson, «Quantitative HPLC Analysis of a Psychotherapeutic Medication: Simultaneous Determination of Amitriptyline Hydrochloride and Perphenazine», *J. Chem. Ed*., **1998**, *75*, 1615.

G. Ferguson, «Quantitative HPLC Analysis of an Analgesic/Caffeine Formulation: Determination of Caffeine», *J. Chem. Ed*., **1998**, *75*, 467.

V. L. McDevitt, A. Rodríguez y K. R. Williams, «Analysis of Soft Drinks: UV Spectrophotometry, Liquid Chromatography, and Capillary Electrophoresis», *J. Chem. Ed*., **1998**, *75*, 625.

M. Situmorang, M. T. B. Lee, K. Witzeman y W. R. Heineman, «Liquid Chromatography with Electrochemical Detection (LC-EC): An Experiment Using 4-Aminophenol», *J. Chem. Ed*., **1998**, *75*, 1035.

R. S. Woosley y D. J. Butcher, «Chemical Analysis of an Endangered Conifer», *J. Chem. Ed*., **1998**, *75*, 1592.

P. J. Walsh, D. K. Smith y C. Castello, «Resolution of *trans*-Cyclohexane-1,2-diamine and Determination of the Enantiopurity Using Chiral Solid-Phase HPLC Techniques and Polarimetry», *J. Chem. Ed*., **1998**, *75*, 1459.

S. A. Van Arman y M. W. Thomsen, «HPLC for Undergraduate Introductory Laboratories», *J. Chem. Ed*., **1997**, *74*, 49.

A. M. Bonser y O. A. Moe, «Labeling Histidines in Cytochrome c», *J. Chem. Ed*., **1996**, *73*, 794.

F. Ortega, E. Velez y R. Somanathan, «Synthesis and Use of Reverse-Phase Silica Gel for HPLC in Undergraduate Chemistry», *J. Chem. Ed*., **1996**, *73*, A26.

C. D. Tran y M. Dotlich, «Enantiomeric Separation of Beta-Blockers by High Performance Liquid Chromatography», *J. Chem. Ed*., **1995**, *72*, 71.

C. A. Lucy, L. L. M. Glavina y F. F. Cantwell, «A Laboratory Experiment on Extracolumn Band Broadening in Liquid Chromatography», *J. Chem. Ed*., **1995**, *72*, 367.

P. Luo, M. Z. Luo y R. P. Baldwin, «Determination of Sugars in Food Products: Using HPLC and Electrochemical Detection at a Cu Electrode», *J. Chem. Ed*., **1993**, *70*, 679.

J. P. Williams, K. J. West y K. L. Erickson, «Separation of Aspirin from Acetaminophen and Caffeine in an Over-the-Counter Analgesic Tablet: A Solid-Phase Extraction Method», *J. Chem. Ed*., **1992**, *69*, 669.

V. T. Remcho, H. M. McNair y H. T. Rasmussen, «HPLC Method Development with the Photodiode Array Detector», *J. Chem. Ed*., **1992**, *69*, A117.

C. H. Clapp, J. S. Swan y J. L. Poechmann, «Identification of Amino Acids in Unknown Dipeptides», *J. Chem. Ed*., **1992**, *69*, A122.

D. T. Harvey, S. Byerly, A. Bowman y J. TomLin, «Optimization of HPLC and GC Separations Using Response Surfaces», *J. Chem. Ed*., **1991**, *68*, 162.

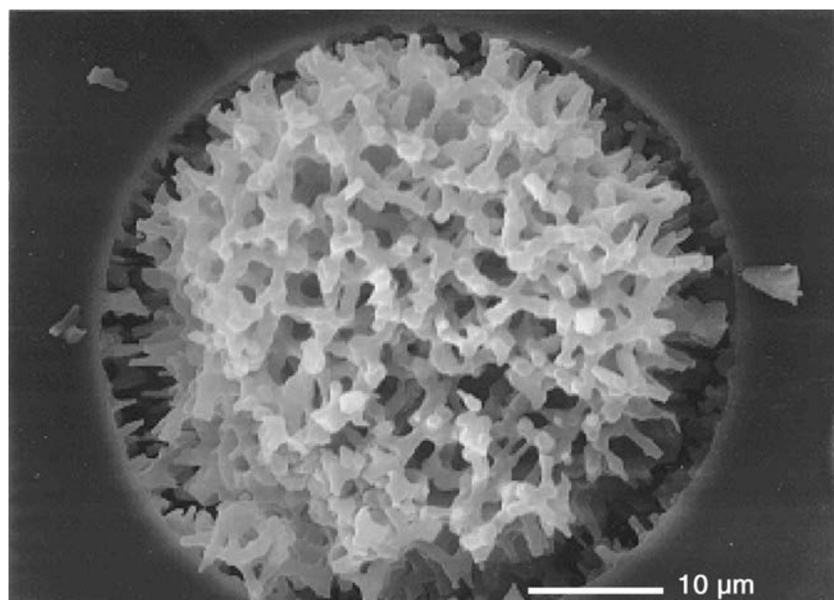
B. A. Bidlingmeyer y S. Schmitz, «The Analysis of Artificial Sweeteners and Additives in Beverages by HPLC», *J. Chem. Ed*., **1991**, *68*, A195.

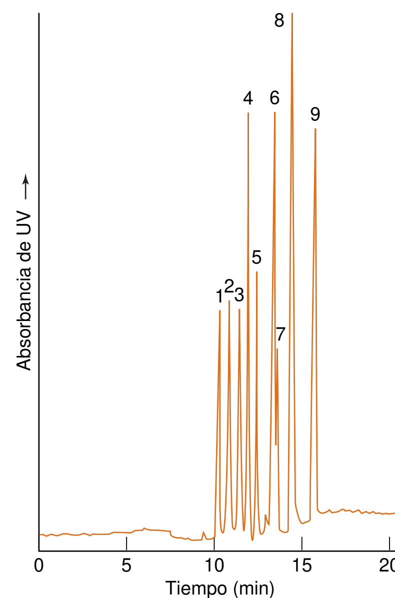
D. E. Goodney, «Analysis of Vitamin C by High-Pressure Liquid Chromatography», *J. Chem. Ed*., **1987**, *64*, 187.

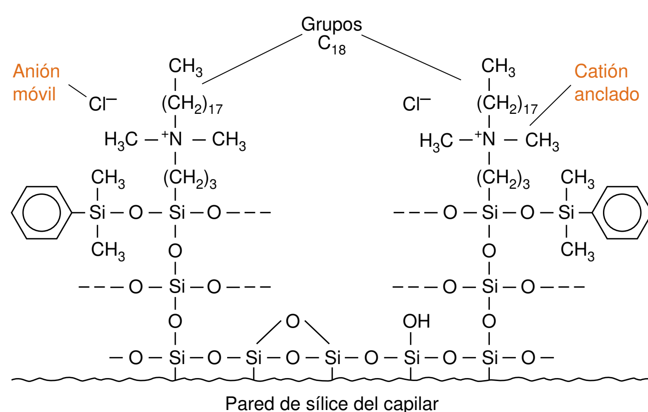
Métodos cromatográficos y electroforesis capilar

26

Electrocromatografía capilar







Micrografía electrónica de barrido de una columna monolítica de electrocromatografía, que contiene «dedos» de silicato polimerizados dentro de la columna. El cromatograma muestra la separación de compuestos aromáticos, en una columna de 80 000 platos y de 50 cm, eluidos con una mezcla acetonitrilo/agua, 75:25 (que contiene tampón Tris 5 mM, pH 2,34) aplicando 15 kV a los extremos del capilar. [Tomado de J. D. Hayes y A. Malik, «Sol-Gel Monolithic Columns with Reversed Electroosmotic Flow for Capillary Electrochromatography», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 4090. Fotografía cortesía de A. Malik, University of South Florida.]

El capilar de la foto contiene un silicato monolítico de estructura similar al que hay en el recuadro 25.1. La polimerización de los precursores solubles del silicato se lleva a cabo dentro del capilar para formar estructuras químicas como las que se muestran arriba. La superficie de silicato se recubre con grupos de amonio cuaternario cargados positivamente, que se anclan en el silicato por enlaces covalentes. Los aniones móviles que hay en la disolución aseguran el equilibrio de cargas. La aplicación de un fuerte campo eléctrico fuerza a los aniones a ir hacia el ánodo, arrastrando con ellos a toda la disolución a lo largo del

capilar. Este proceso de arrastre del disolvente a través del capilar, formando una corriente uniforme y en bloque, se llama *electroósmosis* (lámina en color 27).

Los grupos C_{18} unidos a cada catión de amonio cuaternario anclado en el silicato actúan de fase estacionaria en cromatografía. Los solutos que pasan a través del capilar se separan cuando se distribuyen entre el disolvente móvil y la fase estacionaria C_{18}.

Este capítulo continúa tratando los métodos cromatográficos e introduce la electroforesis capilar. En la electroforesis y en la electrocromatografía, un campo eléctrico fuerza al líquido a pasar a través de un tubo capilar por *electroósmosis*. Este proceso permite crear chips analíticos de miniatura, en los cuales los fluidos circulan a través de canales capilares grabados en vidrio o en plástico. Las reacciones químicas y las separaciones químicas se llevan a cabo sobre estos chips. En un futuro, los analistas podrán llevar un «laboratorio en un chip» para realizar investigaciones de campo que hoy en día requieren laboratorios completos.

26.1 Cromatografía de intercambio iónico

La **cromatografía de intercambio iónico** está basada en la atracción entre los iones del soluto y los centros cargados unidos a la fase estacionaria (figura 23.6). En los **intercambiadores aniónicos**, los grupos cargados positivamente en la fase estacionaria atraen a los *aniones* del soluto. Los **intercambiadores catiónicos** contienen puntos cargados negativamente, unidos por enlace covalente a la fase estacionaria, que atraen a los *cationes* de soluto.

Los intercambiadores de aniones contienen grupos *positivos fijos*.

Los intercambiadores de cationes contienen grupos *negativos fijos*.

Intercambiadores iónicos

Las **resinas** son partículas amorfas (no cristalinas) de material orgánico. Las *resinas de poliestireno,* usadas en intercambiadores iónicos, se obtienen por copolimerización de estireno y divinilbenceno (figura 26.1). El contenido de divinilbenceno varía desde 1 a 16%,

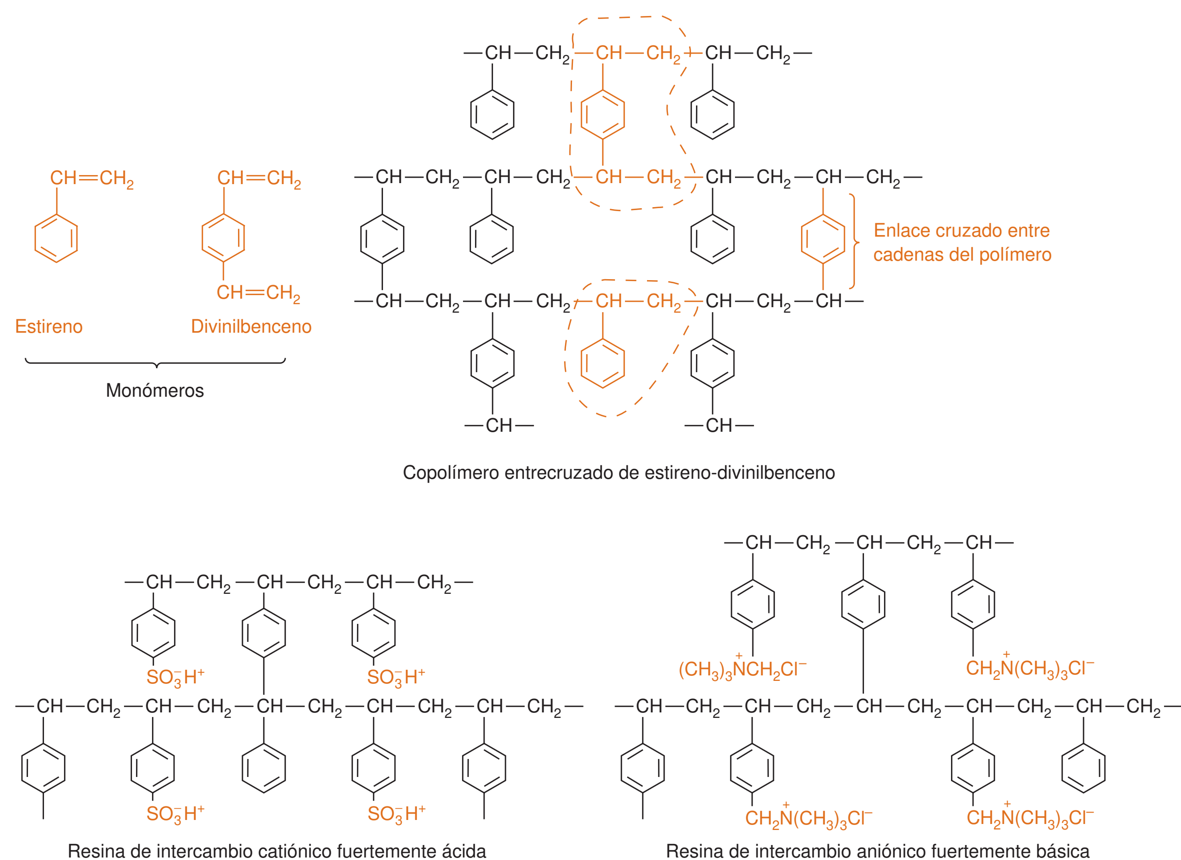
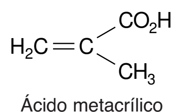


Figura 26.1 Estructuras de resinas de intercambio iónico entrecruzadas de estireno-divinilbenceno.

Tabla 26.1 Resinas de intercambio iónico

Tipo de resina	Constitución química	Forma usual como se vende	Nombres comerciales comunes: Rohm & Haas	Nombres comerciales comunes: Dow Chemical	Selectividad	Estabilidad térmica
Intercambiador catiónico ácido fuerte	Grupos de ácidos sulfónicos unidos al copolímero de estireno y divinilbenceno	$Aryl—SO_3^-H^+$	Amberlita IR-120	Dowex 50W	$Ag^+ > Rb^+ > Cs^+ > K^+ > NH_4^+ > Na^+ > H^+ > Li^+$ $Zn^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+}$	Buena hasta 150 °C
Intercambiador catiónico ácido débil	Grupos de ácido carboxílico unidos a copolímero de ácido acrílico y divinilbenceno	$R—COO^-Na^+$	Amberlita IRC-50	—	$H^+ >> Ag^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ $H^+ >> Fe^{2+} > Ba^{2+}$ $Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$	Buena hasta 100 °C
Intercambiador aniónico base fuerte	Grupos de amonio cuaternario unidos a copolímero de estireno y divinilbenceno	$Aryl—CH_2N(CH_3)_3^+Cl^-$	Amberlita IRA-400	Dowex 1	$I^- >$ fenolato$^- > HSO_4^- > ClO_3^- > NO_3^- > Br^- > CN^- > HSO_3^- > NO_2^- > Cl^- > HCO_3^- > IO_3^- > HCOO^- >$ acetato$^- > OH^- > F^-$	La forma OH^- buena hasta 50 °C La forma Cl^- otras formas buenas hasta 150 °C
Intercambiador aniónico base débil	Grupos de polialquilamina unidos a copolímeros de estireno y divinilbenceno	$Aryl—NH(R)_2^+Cl^-$	Amberlita IR-45	Dowex 3	$Aryl—SO_3H >$ cítrico $> CrO_3 > H_2SO_4 >$ tartárico $>$ oxálico $> H_3PO_4 > H_3AsO_4 > HNO_3 > HI > HBr > HCl > HF > HCO_2H > CH_3CO_2H > H_2CO_3$	No hay mucha información; recomendado limitarse a 65 °C

FUENTE: Adaptado de J. X. KHYM, *Analytical Ion-Exchange Procedures in Chemistry and Biology* (Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1974).



Ácido metacrílico

aumentando así el grado de **entrecruzado** del hidrocarburo polimérico insoluble. Los anillos de benceno se pueden modificar produciendo una resina de intercambio catiónico, si contienen grupos sulfonato ($—SO_3^-$), o una resina de intercambio aniónico, si contienen grupos amonio ($—NR_3^+$). Si se usa ácido metacrílico en lugar de estireno, resulta un polímero con grupos carboxilo.

Los intercambiadores iónicos se clasifican en ácidos o básicos, fuertes o débiles, como se indica en la tabla 26.1. Los grupos sulfonatos ($—SO_3^-$) de resinas ácidas fuertes siguen ionizadas incluso en disoluciones muy ácidas. Los grupos carboxilo ($—CO_2^-$) de las resinas ácidas débiles se protonan a un pH próximo a 4, y pierden su capacidad de intercambio catiónico por debajo de ese pH. Los grupos muy básicos de amonio cuaternario ($—CH_2NR_3^+$) (que en realidad no son básicos) siguen siendo catiónicos a cualquier valor de pH. Los intercambiadores aniónicos básicos débiles de amonio terciario ($—CH_2NHR_2^+$) se desprotonan en disoluciones moderadamente básicas, y pierden su capacidad de unirse a aniones por encima de ese pH.

Intercambiadores catiónicos muy ácidos: RSO_3^-
Intercambiadores catiónicos ácidos débiles: RCO_2^-
Intercambiadores aniónicos «básicos fuertes»: $RNR_3'^+$
Intercambiadores aniónicos básicos débiles: $RNR_2'H^+$

El grado de entrecruzado se indica mediante la notación «-X*N*» escrita después del nombre de la resina. Por ejemplo, la resina Dowez 1-X4 contiene un 4% de divinilbenceno, y la Bio-Rad AG 50 W-X12 contiene un 12% de divinilbenceno. Las resinas se hacen más rígidas y menos porosas a medida que aumenta el entrecruzado. Las resinas poco entrecruzadas permiten un rápido equilibro del soluto dentro y fuera de la partícula. Sin embargo, las resinas con poco entrecruzado se hinchan en agua. Esta hidratación disminuye la densidad de los puntos de intercambio iónico y la selectividad de la resina respecto a distintos iones. Las resinas más entrecruzadas se hinchan poco, y tienen mayor capacidad de inter-

Enlace de cruce

Cadena de polisacárido

Figura 26.2 Estructura del Sephadex, un dextrano entrelazado, comercializado por Pharmacia Fine Chemicals, Piscataway, NJ.

cambio y mayor selectividad, pero requieren más tiempo para alcanzar el equilibrio. La densidad de carga de los intercambiadores iónicos de poliestireno es tan grande, que las macromoléculas muy cargadas, como las proteínas, se pueden enlazar irreversiblemente a ellos.

Los intercambiadores iónicos de celulosa y dextrano, que son polímeros de la glucosa, poseen tamaños de poro más grandes, y menores densidades de carga. Sirven para intercambio iónico de macromoléculas, como las proteínas. Un dextrano, que está entrelazado por moléculas de glicerina, se vende bajo el nombre de Sephadex (figura 26.2). Otros intercambiadores iónicos basados en polisacáridos son la agarosa y la poliacrilamida. En la tabla 26.2 se indican los grupos funcionales cargados, vinculados a veces a grupos hidroxilo de los polisacáridos. El Sephadex-DEAE, por ejemplo, es un Sephadex de intercambio aniónico, que contiene grupos dietilaminoetilo.

El dextrano y sus análogos se llaman **geles**, porque son mucho más blandos que las *resinas* de poliestireno.

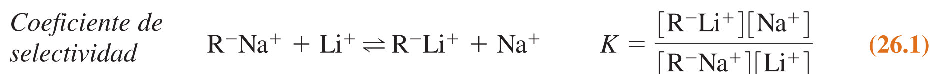
La figura 26.10 muestra la estructura de la poliacrilamida.

Tabla 26.2 **Grupos activos comunes de geles de intercambio iónico**

Tipo	Abreviatura	Nombre	Estructura
Intercambiadores catiónicos			
Ácido fuerte	SP	Sulfopropil	$—OCH_2CH_2CH_2SO_3H$
	SE	Sulfoetil	$—OCH_2CH_2SO_3H$
Ácido intermedio	P	Fosfato	$—OPO_3H_2$
Ácido débil	CM	Carboximetil	$—OCH_2CO_2H$
Intercambiadores aniónicos			
Base fuerte	TEAE	Trietilaminoetil	$—OCH_2CH_2\overset{+}{N}(CH_2CH_3)_3$
	QAE	Dietil (2-hidroxipropil), amonio cuaternario de	$—OCH_2CH_2\overset{+}{N}(CH_2CH_3)_2$ with $CH_2CHOHCH_3$ on N
Base intermedia	DEAE	Dietilaminoetil	$—OCH_2CH_2N(CH_2CH_3)_2$
	ECTEOLA	Trietanolamina unida a celulosa a través de cadenas de gliceril	
	BD	Grupos DEAE benzoilados	
Base débil	PAB	*p*-Aminobencil	$—O—CH_2—C_6H_4—NH_2$

Selectividad del intercambio iónico

Consideremos la competencia de Na^+ y Li^+ por los centros activos de una resina de intercambio catiónico R^-:



Coeficiente de selectividad

$$R^-Na^+ + Li^+ \rightleftharpoons R^-Li^+ + Na^+ \qquad K = \frac{[R^-Li^+][Na^+]}{[R^-Na^+][Li^+]} \qquad \textbf{(26.1)}$$

La constante de equilibrio se llama **coeficiente de selectividad**, porque mide la selectividad relativa de la resina respecto al Li^+ y Na^+. Las selectividades de las resinas de poliestireno que se muestran en la tabla 26.3 tienden a aumentar a medida que lo hace el grado de entrecruzado, porque a medida que éste aumenta el poro de la resina se reduce. Un ion como Li^+, que tiene un radio hidratado grande (figura 8.4, tabla 8.1), no tiene tanto acceso a la resina como el que tienen iones más pequeños, como el Cs^+.

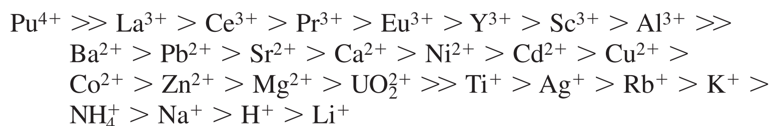
Tabla 26.3 Coeficientes de selectividad relativa para resinas de intercambio iónico

Resina de intercambio catiónico de ácido sulfónico				Resina de intercambio aniónico de amonio cuaternario	
	Selectividad relativa para el contenido de divinilbenceno				
Catión	**4%**	**8%**	**10%**	**Anión**	**Selectividad relativa**
Li^+	1,00	1,00	1,00	F^-	0,09
H^+	1,30	1,26	1,45	OH^-	0,09
Na^+	1,49	1,88	2,23	Cl^-	1,0
NH_4^+	1,75	2,22	3,07	Br^-	2,8
K^+	2,09	2,63	4,15	NO_3^-	3,8
Rb^+	2,22	2,89	4,19	I^-	8,7
Cs^+	2,37	2,91	4,15	ClO_4^-	10,0
Ag^+	4,00	7,36	19,4		
Tl^+	5,20	9,66	22,2		

FUENTE: *Amberlite Ion Exchange Resins—Laboratory Guide* (Rohm & Haas Co., 1979).

La *polarizabilidad* es la medida de la capacidad que tiene la nube electrónica de un ion para deformarse por cargas cercanas. La deformación de la nube electrónica induce un dipolo en el ion. La atracción entre el dipolo inducido y la carga cercana intensifica la unión del ion con la resina.

En general, los intercambiadores iónicos fijan preferentemente los iones de mayor carga, menor radio hidratado y mayor *polarizabilidad*. Un orden bastante general de selectividad frente a cationes es el siguiente:



$$\begin{aligned} Pu^{4+} \gg La^{3+} > Ce^{3+} > Pr^{3+} > Eu^{3+} > Y^{3+} > Sc^{3+} > Al^{3+} \gg \\ Ba^{2+} > Pb^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > \\ Co^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+} > UO_2^{2+} \gg Ti^+ > Ag^+ > Rb^+ > K^+ > \\ NH_4^+ > Na^+ > H^+ > Li^+ \end{aligned}$$

Hay que recordar que el Na^+ tiene un radio hidratado menor que el Li^+.

La reacción 26.1 puede transcurrir en cualquier dirección, aun cuando el Na^+ se enlaza con más fuerza que el Li^+. Si una columna que contiene Na^+ se lava con un exceso considerable de Li^+, el Na^+ será sustituido por Li^+. Y si una columna que se encuentra en la forma Li^+ se lava con Na^+, se convertirá en la forma Na^+.

Los intercambiadores iónicos cargados con una clase de iones fijan pequeñas cantidades de otros iones, prácticamente de forma cuantitativa. Una resina cargada con Na^+ fijará pequeñas cantidades de Li^+, de forma prácticamente cuantitativa, a pesar de que la selectividad por el Na^+ sea mayor. La misma columna fija grandes cantidades de Ni^{2+} o Fe^{3+}, porque la resina tiene mayor selectividad para estos iones que para Na^+. Aun cuando el Fe^{3+} se fija con más fuerza que el H^+, el Fe^{3+} se puede eliminar cuantitativamente de la resina, lavándola con exceso de ácido.

Equilibrio Donnan

Una fase que tiene cargas unidas tiende a excluir al electrolito.

Cuando un intercambiador iónico se introduce dentro de una disolución de electrolito, *la concentración del electrolito es mayor fuera que dentro de la resina*. El equilibrio entre los iones de la disolución y los iones dentro de la resina se llama **equilibrio Donnan**.

Consideremos una resina de intercambio aniónico de amonio cuaternario (R^+) en su forma de Cl^- inmersa en una disolución de KCl. Sea la concentración de un ion dentro de la resina $[X]_i$, y la concentración fuera de la resina $[X]_o$. Se puede demostrar, por termodinámica, que el producto iónico dentro de la resina es aproximadamente igual al producto fuera de la resina:

$$[K^+]_i[Cl^-]_i = [K^+]_o[Cl^-]_o \tag{26.2}$$

Por consideraciones de balance de cargas, sabemos que

$$[K^+]_o = [Cl^-]_o \tag{26.3}$$

Estamos ignorando los H^+ y los OH^-, que se supone son despreciables.

Dentro de la resina hay tres especies cargadas, y el balance de cargas es

$$[R^+]_i + [K^+]_i = [Cl^-]_i \tag{26.4}$$

donde $[R^+]$ es la concentración de los iones de amonio cuaternario, que tiene la resina. Introduciendo las ecuaciones 26.3 y 26.4 en la ecuación 26.2, resulta

$$[K^+]_i([K^+]_i + [R^+]_i) = [K^+]_o^2 \tag{26.5}$$

que nos dice que $[K^+]_o$ debe ser mayor que $[K^+]_i$.

Ejemplo Exclusión de cationes por un intercambiador aniónico

Supongamos que la concentración de centros catiónicos en la resina es 6,0 M. Si se sumerge esta resina en forma de Cl^- en una disolución de KCl 0,050 M. ¿Cuál será la relación $[K^+]_o/[K^+]_i$?

SOLUCIÓN Supongamos que $[K^+]_o$ sigue siendo 0,050 M. De la ecuación 26.5 resulta

$$[K^+]_i([K^+]_i + 6,0) = (0,050)^2 \Rightarrow [K^+]_i = 0,000\,42 \text{ M}$$

La concentración de K^+ dentro de la resina es, pues, menos del 1% de su concentración fuera de la misma.

Las resinas excluyen a los iones que tienen su *misma* carga. (La resina de amonio cuaternario excluye al K^+.) La resina *no excluye* al contraión Cl^-. No existe una barrera electrostática que impida la penetración de los aniones en la resina. El intercambio de aniones tiene lugar libremente en la resina de amonio cuaternario, pero los cationes son repelidos por la resina.

La alta concentración de cargas positivas dentro de la resina repele los cationes que puedan acercarse a la resina

El equilibrio Donnan es el fundamento de la *cromatografia de exclusión iónica*. Como los electrolitos diluidos no interaccionan con la resina, pasan a través de una columna más rápidamente que los no electrolitos, como los azúcares, que penetran libremente en la resina. Cuando se aplica a una columna de intercambio iónico una disolución de NaCl y azúcar, el NaCl sale de la columna *antes* que el azúcar.

Modo de hacer una cromatografía de intercambio iónico

Las *resinas* de intercambio iónico se usan en aplicaciones en las que intervienen moléculas pequeñas (MF $\lesssim$ 500), que pueden penetrar en los poros pequeños de la resina. Un número de malla de 100/200 (tabla 28.2) es adecuado para la mayoría de las aplicaciones. Números mayores de malla (tamaño de partícula menor) permiten separaciones más finas, pero la separación es más lenta. En separaciones preparativas, la muestra puede ocupar de un 10 a un 20% del volumen de la columna. Los *geles* de intercambio iónico se usan en el caso de moléculas grandes (como proteínas y ácidos nucleicos), que no pueden penetrar en los poros de las resinas. Las separaciones, que exigen condiciones químicas fuertes (temperatura alta, niveles altos de radiación, disoluciones básicas fuertes, o agentes oxidantes fuertes), emplean *intercambiadores iónicos inorgánicos*, como los óxidos hidratados de Zr, Ti, Sn y W.

Tres clases de intercambiadores iónicos:

1. Resinas
2. Geles
3. Intercambiadores inorgánicos

La **elución en gradiente** con fuerza iónica creciente, o mediante cambio de pH, es extremadamente valiosa en cromatografía de intercambio iónico. Consideremos una columna que fija más fuertemente al anion A^- que al anión B^-. Se puede separar A^- de B^- mediante elución con C^-, si éste se fija con menos fuerza que A^- y B^-. A medida que aumenta la concentración de C^-, B^- va siendo desplazado, y desciende a lo largo de la columna. A mayores concentraciones de C^-, también se eluye el anión A^-.

Un gradiente de fuerza iónica es semejante al gradiente de disolvente o de temperatura.

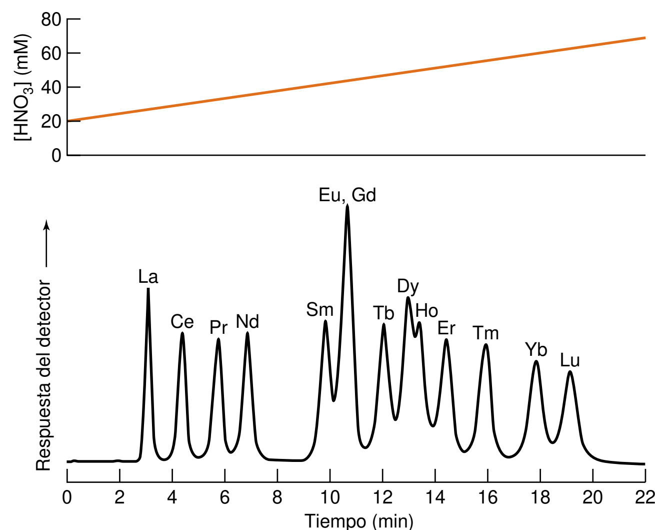
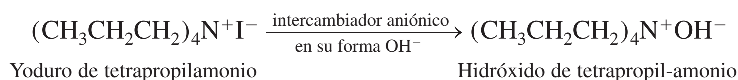


Figura 26.3 Elución de iones lantánido(III) de una columna de intercambio catiónico que utiliza gradiente de $[H^+]$ para desplazar a los cationes más fuertemente retenidos. El eluyente varió de 20 a 80 mM de HNO_3 durante 25 minutos. Cuanto mayor es el número atómico del lantánido, menor es su radio iónico y con más fuerza se enlaza a los grupos quelantes de la resina. Los lantánidos se detectaron espectrofotométricamente por reacción con un reactivo cromogénico, después de la elución. La identidad de los lantánidos se confirmó por espectrometría de plasma acoplado por inducción y espectrometría de masas. [Tomado de Y. Inoue, H. Kumagai, Y. Shimomura, T. Yokoyama y T. M. Suzuki, «Ion Chromatographic Separation of Rare-Earth Elements Using a Nitrilotriacetate-Type Chelating Resin as the Stationary Phase», *Anal. Chem.*, **1996**, *68*, 1517.]

En la figura 26.3 se usó un gradiente de $[H^+]$ en la separación por intercambio catiónico. El orden de elución es el mismo que el orden de los coeficientes de selectividad de los cationes. Cuanto mayor es el coeficiente de selectividad mayor concentración de H^+ se necesita para eluir a un catión de la columna.

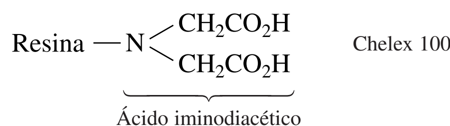
Aplicaciones de intercambio iónico

El intercambio iónico se puede usar para convertir una sal en otra. Por ejemplo, podemos preparar hidróxidos de tetrapropilamonio en una sal de tetrapropilamonio de otro anión.



$$\underset{\text{Yoduro de tetrapropilamonio}}{(CH_3CH_2CH_2)_4N^+I^-} \xrightarrow[\text{en su forma } OH^-]{\text{intercambiador aniónico}} \underset{\text{Hidróxido de tetrapropil-amonio}}{(CH_3CH_2CH_2)_4N^+OH^-}$$

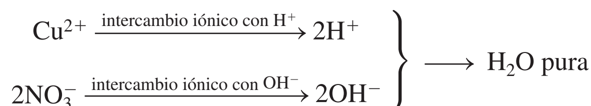
El intercambio iónico se usa para **preconcentrar** componentes traza de una disolución, y alcanzar así un nivel de concentración adecuado para poder hacer un análisis. Por ejemplo, se puede pasar un gran volumen de agua natural de un lago a través de una resina de intercambio catiónico en forma de H^+, para concentrar los iones metálicos en la resina. La resina Chelex 100, que contiene grupos imidodiacético en estireno-divinilbenceno, es notable por su capacidad para fijar iones de metales de transición.



Los metales se eluyen con un pequeño volumen de HNO_3 2 M, que protona a los grupos iminodiacetato.

El intercambio iónico se usa para purificar agua. El **agua desionizada** se prepara pasando agua a través de una columna de intercambio aniónico en su forma OH^-, y de una columna de intercambio catiónico en forma de H^+. Supongamos, por ejemplo, que en una disolución hay $Cu(NO_3)_2$. La columna de intercambio catiónico fija los iones Cu^{2+}, y los reemplaza por $2H^+$. La resina de intercambio aniónico fija el NO_3^-, y lo reemplaza por OH^-. El eluato es agua pura:

Los descalcificadores de agua utilizan el intercambio iónico para eliminar los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} de un agua dura (recuadro 13.3).


$$Cu^{2+} \xrightarrow{\text{intercambio iónico con } H^+} 2H^+ \qquad 2NO_3^- \xrightarrow{\text{intercambio iónico con } OH^-} 2OH^- \Big\} \longrightarrow H_2O \text{ pura}$$

En muchos laboratorios, el agua del grifo se purifica haciéndola pasar a través de carbón activo (que adsorbe la materia orgánica) y después por *ósmosis inversa*. En este proceso, el agua se fuerza a pasar por presión a través de una membrana que contiene poros a través de los cuales pueden pasar pocas moléculas mayores que el agua. La mayoría de los iones no puede pasar a través de los poros porque sus *radios hidratados* (introducción del capítulo 8) son mayores que el tamaño de poro. La ósmosis inversa elimina alrededor de un 95-99% de iones, moléculas orgánicas, bacterias y partículas que haya en el agua.

Los equipos de «purificación de agua usados en muchos laboratorios siguen purificando el agua obtenida por ósmosis inversa. El agua se hace pasar a través de carbón activo, y a continuación a través de varios cartuchos de intercambio iónico, que convierten todos los iones en H^+ y OH^-. El agua resultante de gran pureza tiene una resistividad (capítulo 15, nota 28) de 180 000 ohm·m (18 Mohm·cm), con concentraciones de iones individuales por debajo de 1 ng/mL (1 ppb).[1]

26.2 Cromatografía iónica

La **cromatografía iónica**, que es una versión de alta eficacia de la cromatografía de intercambio iónico, se ha convertido en el mejor método de análisis de aniones.[2] Por ejemplo, se usa en la industria de semiconductores para controlar concentraciones de 0,1 ppb de aniones y cationes en agua desionizada.

Cromatografía aniónica y catiónica con supresión iónica

La **cromatografía de *aniones* con supresión iónica** (figura 26.4a) consiste en la separación de una mezcla de aniones por intercambio iónico y su detección por conductividad eléctrica. La característica fundamental de una cromatografía con supresión de iones es la eliminación del electrolito que no interesa antes de medir la conductividad.

Para mayor claridad, consideremos una muestra que contenga $NaNO_3$ y $CaSO_4$ que se hace pasar por una *columna de separación* (una columna de intercambio aniónico en la forma de carbonato) seguida de elución con KOH. El NO_3^- y el SO_4^{2-} se equilibran con la resina, y son desplazados lentamente por el OH^- del eluyente. Los cationes Na^+ y Ca^{2+} no son retenidos, y se eliminan simplemente por lavado. Después de un cierto tiempo se eluyen KNO_3 y KSO_4 de la columna de separación, como se muestra en el gráfico superior de la figura 26.4a. Estas especies, sin embargo, no se pueden detectar fácilmente, porque el disolvente contiene una elevada concentración de KOH, cuya conductividad no deja ver la del analito.

Para solucionar este problema, la disolución se hace pasar luego a través de una *columna de supresión*, en la cual los cationes son remplazados por H^+. El K^+ es reemplazado por H^+, en este ejemplo, a través de una membrana de intercambio catiónico en el supresor. El H^+ difunde desde la alta concentración que hay fuera de la membrana a la baja concentración que hay dentro de la membrana. El K^+ difunde desde la alta concentración que hay dentro a la baja concentración que hay fuera. El K^+ se aleja de la membrana, de manera que su concentración es siempre menor fuera. El resultado neto es que el eluyente KOH, que tiene una gran conductividad, se convierte en agua, que tiene baja conductividad. Cuando hay analito, se produce HNO_3 o H_2SO_4, que aumentan mucho la conductividad, y son fácilmente detectados.

La **cromatografía *catiónica* con supresión iónica** se lleva a cabo de una manera análoga, pero el supresor sustituye el Cl^- que sale de la columna con OH^- a través de una membrana de intercambio aniónico. La figura 26.4b ilustra la separación de $NaNO_3$ y $CaSO_4$. Si se usa HCl como eluyente de la columna de separación de intercambio catiónico, emerge una disolución de NaCl y $CaCl_2$, mientras que de la columna del supresor sale NaOH y $Ca(OH)_2$. El eluato de HCl se convierte en agua. En sistemas muy automatizados, los H^+ y OH^- eluyentes y supresores se generan electrolíticamente, sin intervención de un operario.[3]

La figura 26.5 ilustra una práctica de laboratorio destinada a alumnos para medir iones en el agua de un estanque. Como eluyente en la separación de aniones se utiliza un tampón $NaHCO_3/Na_2CO_3$. El producto del eluyente después de pasar por el supresor es H_2CO_3, que tiene una baja conductividad.

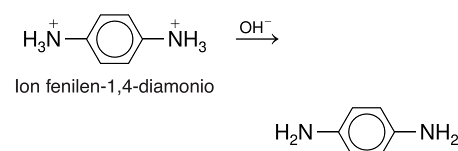
¿Qué iones hay en la nieve muy pura? La nieve del Antártico permite conocer las reacciones químicas que ocurren en la atmósfera, porque no hay fuentes locales de contaminación. Un estudio encontró las siguientes especies por cromatografía iónica:

Ion	Concentración observada (µg/L = ppb) Mínimo	Máximo
F^-	0,10	6,20
Cl^-	25	40 100
Br^-	0,8	49,4
NO_3^-	8,6	354
SO_4^{2-}	10,6	4 020
$H_2PO_4^-$	1,8	49,0
HCO_2^-	1,1	45,7
$CH_3CO_2^-$	5,0	182
$CH_3SO_3^-$	1,1	281
NH_4^+	2,4	46,5
Na^+	15	17 050
K^+	3,1	740
Mg^{2+}	2,7	1 450
Ca^{2+}	12,6	1 010

FUENTE: R. UDISTI, S. BELLANDI y G. PICCARDI, «Analysis of Snow from Antarctica», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1994**, *349*, 289.

La columna de separación separa los analitos, y la columna de supresión sustituye el eluyente iónico por especies no iónicas.

El catión fenilen-1,4-diamonio es un eluyente más fuerte, que se puede usar en cromatografía catiónica de supresión de iones, en lugar de H^+. Después de atravesar la columna del supresor, se forma un producto neutro:



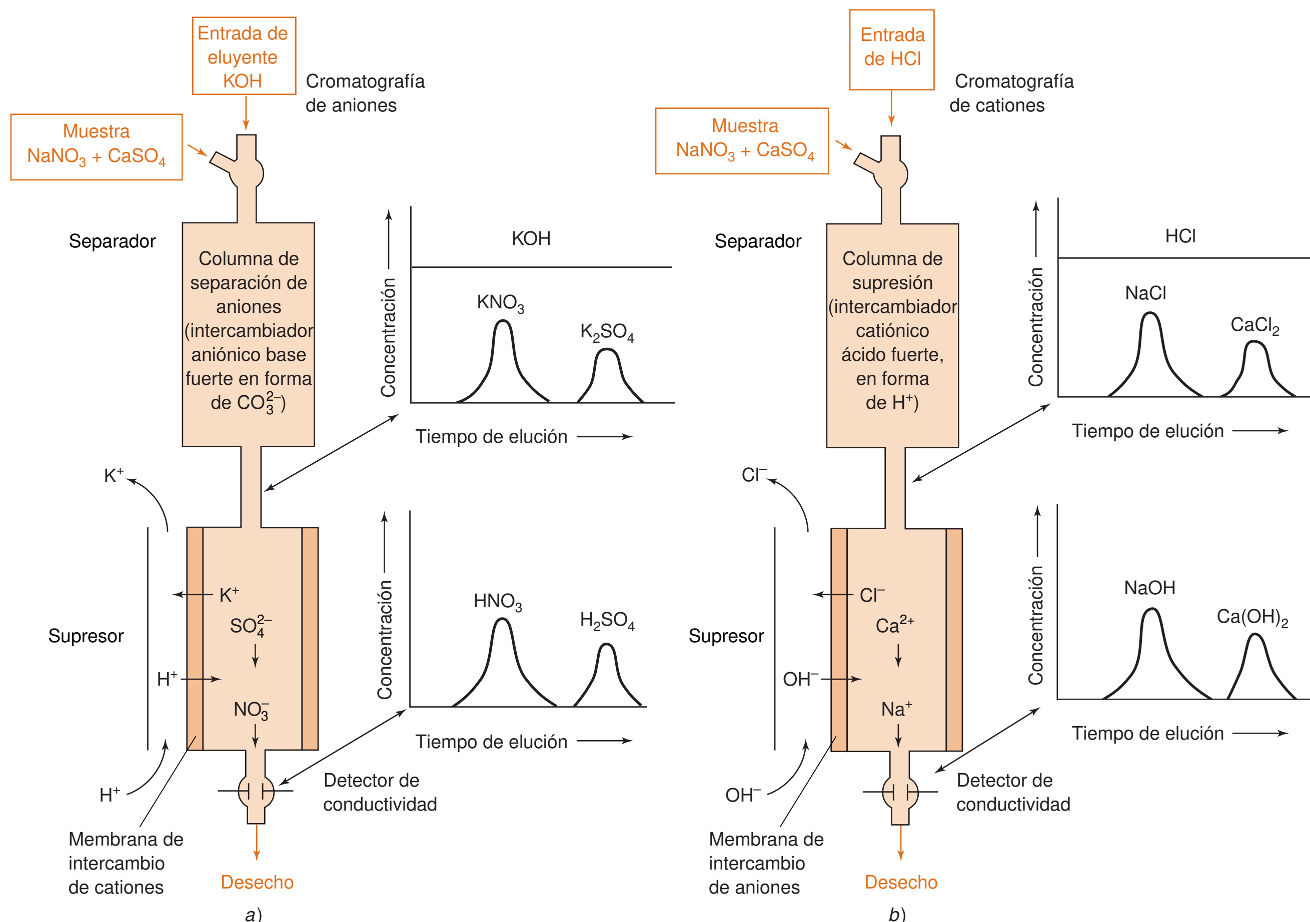


Figura 26.4 Ilustraciones esquemáticas de *a*) una cromatografía de aniones con supresión iónica y *b*) una cromatografía de cationes con supresión iónica.

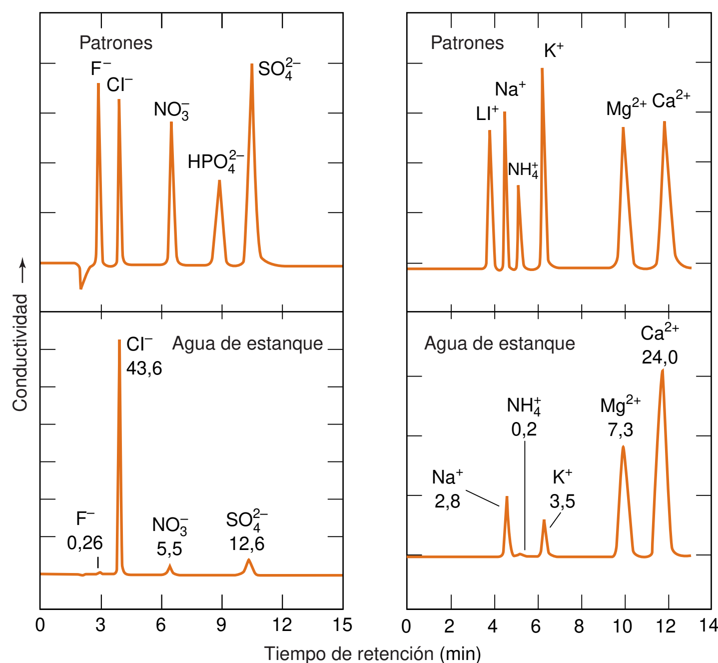


Figura 26.5 Cromatografía de iones de agua de estanque. Los cromatogramas superiores se obtuvieron a partir de mezclas de patrones. Las concentraciones de iones que figuran en los cromatogramas de abajo, correspondientes al agua de estanque, están dadas en μg/mL (ppm). El análisis de los aniones se hizo con una columna IonPac AS14 usando un eluyente formado por Na_2CO_3 1,0 mM/$NaHCO_3$ 3,5 mM con supresión de iones y detección por conductividad. El análisis de cationes se realizó usando una columna IonPAc CS12A, H_2SO_4 11 mM como eluyente, supresión de iones y detección por conductividad. [Tomado de K. Sinniah y K. Piers, «Ion Chromatography: Analysis of Ions in Pond Waters», *J. Chem. Ed.*, **2001**, *78*, 358.]

Cromatografía iónica sin supresión

Si la capacidad de intercambio iónico de la columna de separación es suficientemente baja y se usa un eluyente diluido, la supresión de iones es innecesaria. Asimismo, los aniones de ácidos débiles, como boratos, silicatos, sulfuros y cianuros no pueden determinarse con supresión iónica, porque estos aniones se convierten en productos de muy poca conductividad (como H_2S).

En *cromatografía aniónica sin supresión,* se usa una resina de una capacidad de intercambio de alrededor 5 μequiv/g, y un eluyente de sales Na^+ o K^+ de ácido benzoico, *p*-hidroxibenzoico o ácido ftálico 10^{-4} M. Estos eluyentes dan una conductividad de fondo baja, y los analitos se detectan por una *variación* pequeña de conductividad cuando salen de la columna. Eligiendo adecuadamente el pH de trabajo, se puede obtener una carga media de eluyente entre 0 y −2, que permite un control de la fuerza eluyente. Incluso ácidos carboxílicos diluidos (que están poco ionizados) son eluyentes adecuados en algunas separaciones. La *cromatografía catiónica sin supresión* se realiza utilizando como eluyente HNO_3 diluido para iones monovalentes, y sales de etilendiamonio ($^+H_2NCH_2CH_2NH_3^+$) para iones divalentes.

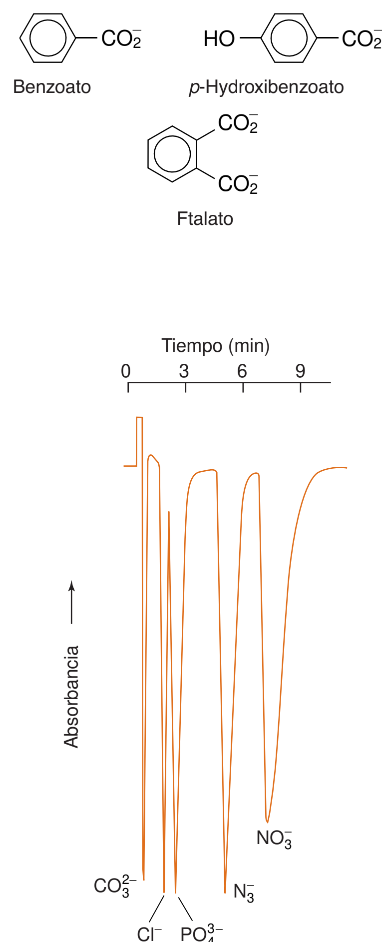


Figura 26.6 Detección espectrofotométrica indirecta de iones transparentes. La columna se eluye con ftalato sódico 1 mM más tampón borato, pH 10, 1 mM. [Tomado de H. SMALL, «Indirect Photometric Chromotography», *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 462.] El principio de la detección indirecta se ilustra en la figura 26.27.

Detectores

Los detectores de conductividad responden a todos los iones. En cromatografía con supresión de iones es fácil medir un analito, porque la conductividad del eluyente se reduce prácticamente a cero gracias al paso de la supresión. La supresión también nos permite usar gradientes de concentración en el eluyente.

En cromatografía aniónica sin supresión, la conductividad del anión analito es mayor que la del eluyente, de manera que la conductividad aumenta cuando sale un analito de la columna. Los límites de detección normalmente se encuentran en el intervalo de algunas ppb a pocas ppm, pero pueden disminuir en un factor de 10 usando como eluyente ácido carboxílico, en lugar de sales carboxilato.

Usando eluyentes a base de benzoatos o ftalatos se puede conseguir una **detección indirecta** sensible (menos de un ppm) de aniones . En la figura 26.6 el eluato presenta una fuerte absorción constante en el ultravioleta. Cuando emerge un pico, el anión del analito no absorbente reemplaza a una cantidad equivalente del anión absorbente del eluyente. Por tanto la absorbancia *disminuye* cuando sale un analito. En cromatografía de cationes, el $CuSO_4$ es un eluyente adecuado que absorbe en el ultravioleta.

Cromatografía de pares iónicos

La **cromatografía de pares iónicos** utiliza una columna HPLC de fase inversa, en lugar de una columna de intercambio iónico. Para separar una mezcla de cationes (p. ej. de bases orgánicas protonadas) se añade a la fase móvil un *tensioactivo* aniónico (recuadro 26.1),

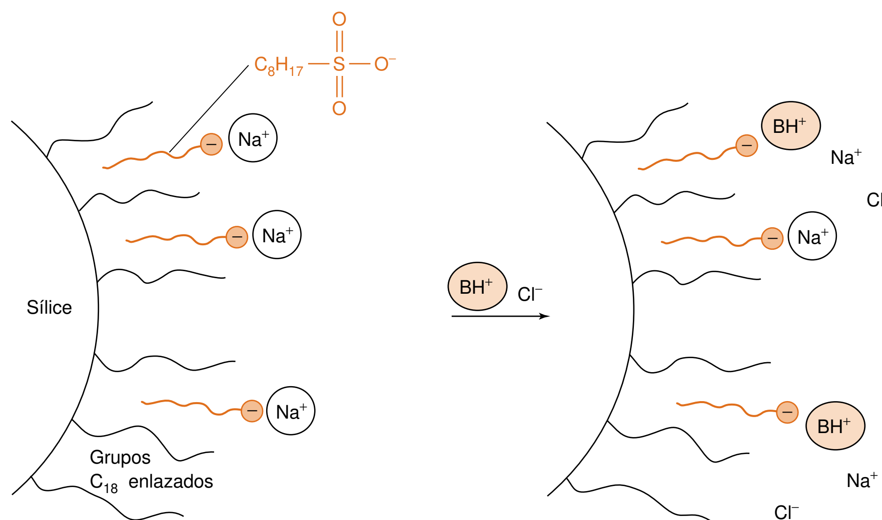
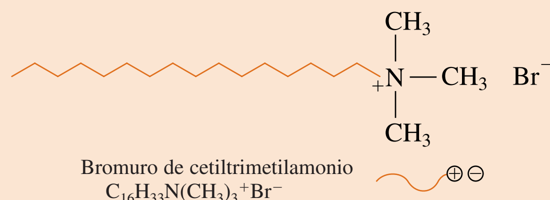


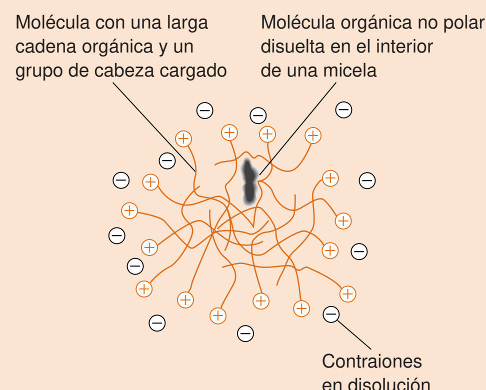
Figura 26.7 Fundamento de la cromatografía de pares iónicos. El tensioactivo octanosulfonato sódico añadido a la fase móvil se une a la fase estacionaria no polar. Los grupos sulfonato negativos, que sobresalen de la fase estacionaria, actúan como puntos activos de intercambio iónico frente a analitos catiónicos, como bases orgánicas protonadas, BH^+.

Recuadro 26.1 Tensioactivos y micelas

Un **tensioactivo** es una molécula que se acumula en la interfaz entre dos fases, y modifica la tensión superficial. (La *tensión superficial* es la energía que se necesita, por unidad de área, para formar una superficie o una interfase.) Una clase ordinaria de tensioactivos en disoluciones acuosas son las moléculas con una larga cadena de hidrocarburo y grupos terminales iónicos, tales como



Una **micela** es un agregado de tensioactivos. En agua, las cadenas hidrófobas forman agregados que son, de hecho, como pequeñas gotas de aceite, separadas de la fase acuosa por los grupos terminales iónicos. A bajas concentraciones, las moléculas de tensioactivo no se asocian. Cuando su concentración supera la *concentración micelar crítica*, empieza a tener lugar la agregación espontánea en micelas.[4] Existe un equilibrio entre moléculas libres de tensioactivo y las micelas. Los solutos orgánicos no polares son solubles dentro de las micelas



Estructura de una micela formada cuando se agregan en disolución acuosa moléculas iónicas que tienen largas colas no polares. El interior de la micela se parece a un disolvente orgánico no polar, mientras que los grupos cargados del exterior interaccionan fuertemente con el agua. [F. M. Menger, R. Zana y B. Lindman, «Portraying the Structure of Micelles», *J. Chem. Ed.* **1998**, *75*, 115.]

como n-$C_8H_{17}SO_3^-$. El tensioactivo se aloja en la fase estacionaria convirtiéndola eficazmente en un intercambiador iónico (figura 26.7). Cuando los cationes del analito pasan a través de la columna, se pueden unir a la fase estacionaria por atracción electrostática con los aniones del tensioactivo.[5] El mecanismo de retención es una mezcla de interacciones con fase inversa y de intercambio iónico. Para separar los analitos aniónicos se pueden añadir a la fase móvil sales de tetrabutilamonio, como reactivo de par iónico (figura 26.8).

La cromatografía de pares iónicos es más compleja que la cromatografía de fase inversa, porque el equilibrio del tensioactivo con la fase estacionaria es lento, la separación

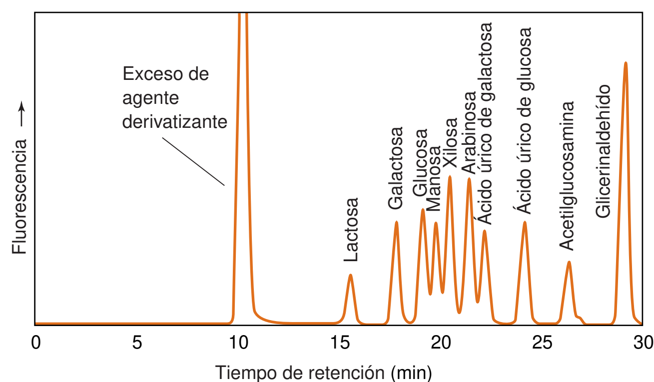


Figura 26.8 Separación de hidratos de carbono mediante cromatografía de pares iónicos. Los hidratos de carbono se *derivatizaron*, incorporándoles el grupo *p*-aminobenzoato ($H_2N—C_6H_4—CO_2^-$), mediante enlace covalente, que los convierte en aniones fluorescentes. Los aniones se separaron en una columna de 0,30 × 25 cm de AQUA® sílice C_{18}, usando el catión tetrabutilamonio como el reactivo de par iónico. El eluyente varió de acuerdo con un gradiente lineal de 60 minutos, empezando con $(n\text{-}C_4H_9)_4N^+HSO_4^-$ mM en agua, pH 2,0 (disolvente A), y terminando con una mezcla A/metanol 50:50. Este método se usó para medir hidratos de carbono a niveles de 10-100 ng/mL en agua filtrada de corrientes subterráneas. [Tomado de A. Meyer, C. Raba y K. Fischer, «Ion-Pair HPLC Determination of Sugars, Amino Sugars, and Uronic Acids», *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 2377.]

es más sensible a variaciones de temperatura y de pH, y la concentración del tensioactivo afecta a la separación. El disolvente orgánico a elegir es el metanol debido a que los tensioactivos iónicos son más solubles en mezclas metanol/agua que en mezclas acetonitrilo/agua. Las estrategias para la elaboración de un método son semejantes al esquema de la figura 25.26, consistentes en la variación de pH, y la concentración de tensioactivo, para una concentración de metanol y una temperatura fijas.[6] Dada la lentitud del equilibrio entre el tensioactivo y la fase estacionaria, no se recomienda una elución en gradiente en cromatografía de pares iónicos.

26.3 Cromatografía de exclusión molecular

En la **cromatografía de exclusión molecular** (también llamada **filtración por gel** o *cromatografía de permeación por gel*), las moléculas se separan según su tamaño. Las moléculas pequeñas penetran en los poros pequeños de la fase estacionaria, pero no las moléculas grandes (figura 23.6). Puesto que las moléculas pequeñas tienen que recorrer un volumen realmente mayor, las moléculas grandes se eluyen primero (figura 26.9). Esta técnica se usa mucho en Bioquímica para purificar macromoléculas.

Las moléculas grandes pasan a través de la columna con mayor rapidez que las pequeñas.

Las sales de masa molecular baja (o las moléculas pequeñas) se pueden eliminar de disoluciones de moléculas grandes por filtración por gel. Esta técnica, llamada *desalado*, es útil para cambiar la composición del tampón de una disolución de macromoléculas.

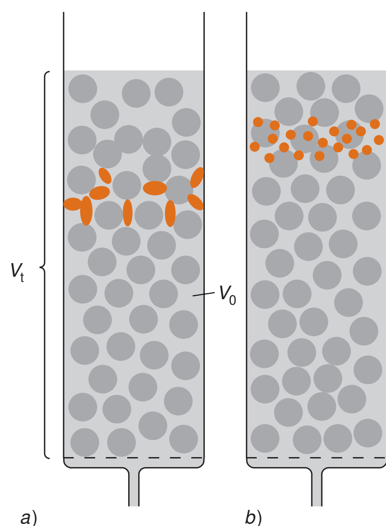


Figura 26.9 *a*) Las moléculas grandes no pueden penetrar en los poros de la fase estacionaria. Se eluyen con un volumen de disolvente igual al volumen de la fase móvil. *b*) Las moléculas pequeñas, que se pueden encontrar dentro y fuera del gel, necesitan un volumen mayor para eluirlas. V_t es el volumen total de la columna ocupada por el gel más el disolvente. V_0 (= V_m) es el volumen de la fase móvil. $V_t - V_0$ es el volumen ocupado por el gel más su fase líquida interna.

Ecuación de elución

En cromatografía de exclusión molecular, el volumen de la fase móvil (V_m) se llama, normalmente, **volumen vacío**, V_0. La cantidad K_m se define como

$$K_m = \frac{V_r - V_0}{V_t - V_0} \quad (26.6)$$

donde V_r es el volumen de retención de un soluto, y V_t el volumen total de la columna ($V_t = \pi r^2 \times$ longuitud, donde r = radio). En el caso de moléculas grandes que no penetran en el gel, $V_r = V_0$ y $K_m = 0$. En el caso de una molécula pequeña que penetra libremente en el gel, $V_r \approx V_t$ y $K_m \approx 1$. Las moléculas de tamaño intermedio penetran en algunos poros del gel, pero no en otros, de forma que K_m vale entre 0 y 1. Idealmente, la penetración en gel es el único mecanismo por el cual son retenidas las moléculas en este tipo de cromatografía. En realidad, siempre existe algo de adsorción, de modo que K_m puede ser >1.

En exclusión molecular pura, todas la moléculas se eluyen entre $K_m = 0$ y $K_m = 1$.

El volumen vacío se mide haciendo pasar una molécula inerte grande a través de la columna.[7] Su volumen de elución se define como V_0. Para este fin la molécula más utilizada es el azul de dextrano 2000, un colorante azul de masa molecular 2×10^6.

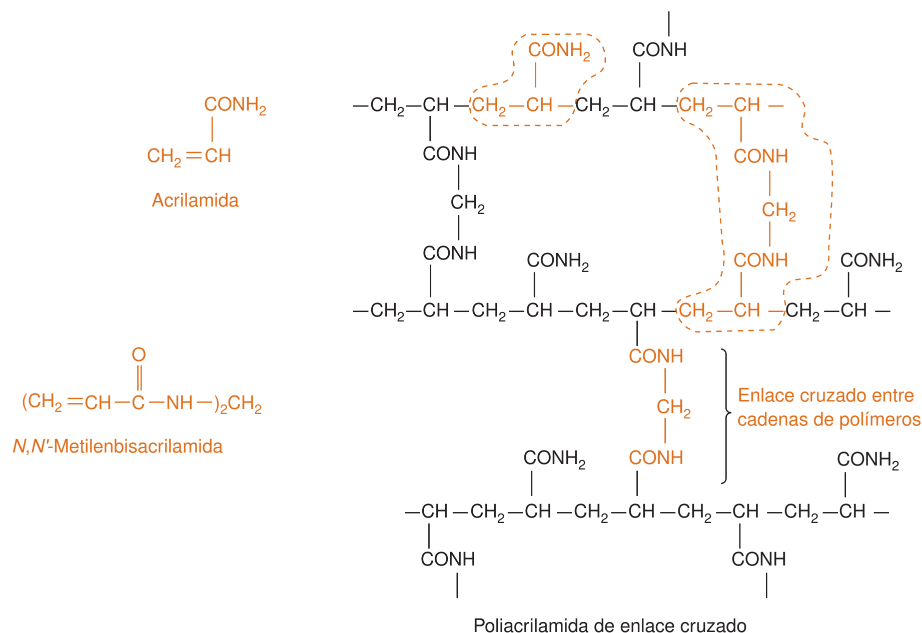


Figura 26.10 Estructura de la poliacrilamida.

Fases estacionarias[8]

Entre los geles utilizados en columnas abiertas de exclusión molecular, a escala preparativa, se encuentran el Sephadex, cuya estructura se muestra en la figura 26.2, y el Bio-Gel P, que es una poliacrilamida entrecruzada con *N*,*N'*-metilenbisacrilamida (figura 26.10). Los tamaños de poro más pequeños en los geles muy entrecruzados no permiten el paso, excluyen, moléculas de masa molecular mayor o igual de 700, mientras que los tamaños de poro más grandes excluyen las moléculas de masa molecular igual o mayor de 10^8 (tabla 26.4).

Tabla 26.4 Medios de filtración por gel

Nombre[a]	Intervalo de fraccionamiento (masa molecular) para proteínas globulares	Nombre[a]	Intervalo de fraccionamiento (masa molecular) para proteínas globulares
Sephadex G-10	a 700	Bio-Gel P-2	100–1 800
Sephadex G-15	a 1 500	Bio-Gel P-4	800–4 000
Sephadex G-25	1 000–5 000	Bio-Gel P-6	1 000–6 000
Sephadex G-50	1 500–30 000	Bio-Gel P-10	1 500–20 000
Sephadex G-75	3 000–80 000	Bio-Gel P-30	2 500–40 000
Sephadex G-100	4 000–150 000	Bio-Gel P-60	3 000–60 000
Sephadex G-150	5 000–300 000	Bio-Gel P-100	5 000–100 000
Sephadex G-200	5 000–600 000	Bio-Gel P-150	15 000–150 000
		Bio-Gel P-200	30 000–200 000
		Bio-Gel P-300	60 000–400 000
Sephacryl S-200	5 000–250 000		
Sephacryl S-300	10 000–1 500 000	Bio-Gel A-0.5 m	<10 000–500 000
		Bio-Gel A-1.5 m	<10 000–1 500 000
		Bio-Gel A-5 m	10 000–5 000 000
Sepharose 2B	70 000–40 000 000	Bio-Gel A-15 m	40 000–15 000 000
Sepharose 4B	60 000–20 000 000	Bio-Gel A-50 m	100 000–50 000 000
Sepharose 6B	10 000–4 000 000	Bio-Gel A-150 m	1 000 000–150 000 000

a. Sephadex y Sephacril los fabrica Pharmacia Fine Chemical Co., Piscataway, NJ; Bio-Gel lo vende Bio-Rat Laboratories, Hercules, CA.

FUENTE: La información de esta tabla se ha tomado de boletines de los fabricantes, que facilitan una gran cantidad de información útil sobre estos productos.

Tabla 26.5 Sílice TSK SW para cromatografía de exclusión molecular HPLC

Designación	Tamaño de poro (nm)	Intervalo de masa molecular para proteínas globulares
G2000SW	13	500–60 000
G3000SW	24	1 000–300 000
G4000SW	45	5 000–1 000 000
G5000SW	100	>1 500 000

FUENTE: Catálogo de cromatografía de líquidos de Perkin-Elmer.

Cuanto menor es el tamaño de partícula del gel, mayor es la resolución, y más lento el flujo a través de la columna.

En HPLC se pueden utilizar esferas de poliestireno con tamaños de poro desde 5 nm hasta centenares de nm. Las partículas de un diámetro de 5 μm dan 80 000 platos por metro de longitud de columna. La sílice microporosa de tamaño de poro controlado permite 10 000–16 000 platos/metro (tabla 26.5). La sílice se recubre de una fase hidrófila que minimiza la adsorción de solutos. Se puede usar una resina de poliéter hidroxilada de tamaño de poro bien definido en el intervalo de pH de 2 a 12, mientras que las fases de sílice, generalmente, no pueden usarse por encima de pH 8. Las partículas con diferentes tamaños de poro se pueden mezclar para dar un intervalo más amplio de separación de tamaños moleculares.

Determinación de masas moleculares

La filtración por gel se usa principalmente para separar moléculas de masas moleculares significativamente distintas (figura 26.11). Para cada fase estacionaria, existe un intervalo dentro del cual se da una relación logarítmica entre la masa molecular y el volumen de elución (figura 26.12). Se puede estimar la masa molecular de una sustancia comparando su volumen de elución con el de patrones. Sin embargo, se debe tener cuidado al interpretar los resultados, porque moléculas con la misma masa molecular, pero de diferentes formas, presentan características distintas de elución. En el caso de proteínas, es importante usar una fuerza iónica bastante alta (mayor que 0,05 M), para eliminar la adsorción electrostática del soluto por puntos ocasionalmente cargados que existan en el gel.

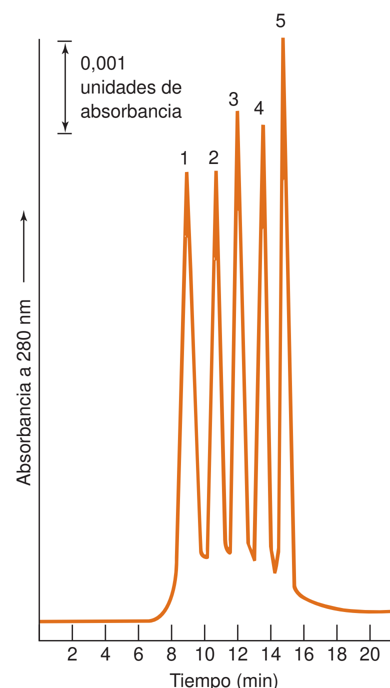


Figura 26.11 Separación de proteínas por cromatografía de exclusión molecular con una columna TSK 3000 SW. [Con autorización de Varian Associates, Palo Alto, CA.]

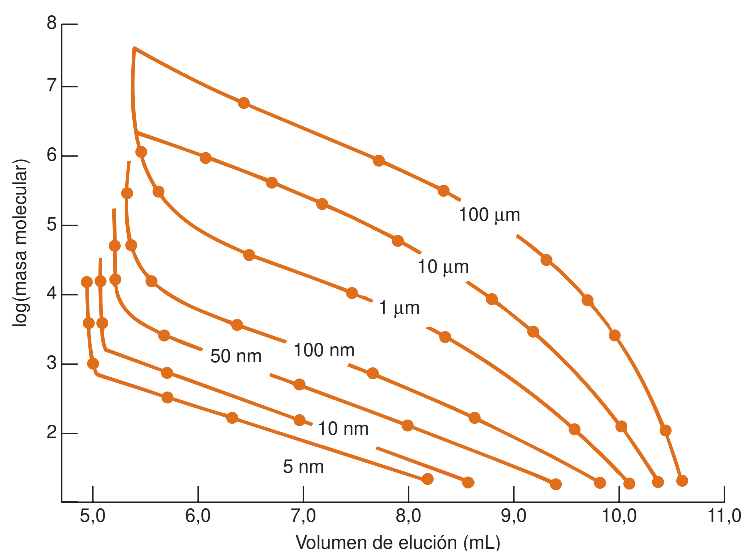


Figura 26.12 Curva de calibrado de masas moleculares del poliestireno en una columna de exclusión molecular Beckman μSpherogel™ (de 7,7 cm de diámetro por 30 cm de longitud). Los diferentes geles usados tenían tamaños de poro entre 5 nm y 100 μm. [Con autorización de Anspec Co., Ann Arbor, MI.]

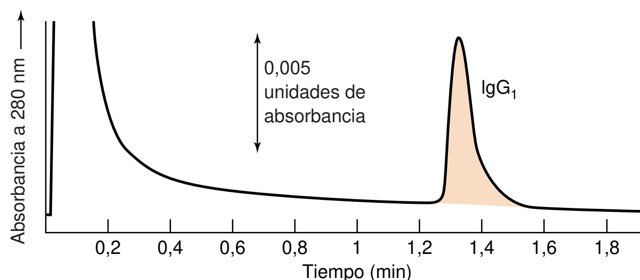


Figura 26.13 Purificación de anticuerpos monoclonales IgG por cromatografía de afinidad, en una columna de 0,46 cm de diámetro por 5 cm de longitud, que contiene proteína A unida covalentemente a un soporte polimérico. Las demás proteínas presentes en la muestra se eluyen entre 0 y 0,3 min a pH 7,6. Cuando el pH del eluyente baja a 2,6, la IgG se libera de la proteína A y emerge de la columna. [Tomado de B. J. Compton y L. Kreilgaard, «Chromatographic Analysis of Therapeutic Proteins», *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 1175A.]

26.4 Cromatografía de afinidad

La **cromatografía de afinidad** se usa para aislar un único compuesto de una mezcla compleja. La técnica se basa en el enlace específico de ese compuesto con la fase estacionaria (figura 23.6). Cuando la muestra pasa a través de la columna, sólo queda retenido un soluto. Después que todo lo demás se ha lavado, el único soluto que se ha retenido se eluye cambiando las condiciones, como el pH o la fuerza iónica, para debilitar su enlace. La cromatografía de afinidad es especialmente aplicable en bioquímica, y se basa en interacciones específicas entre enzimas y sustratos, anticuerpos y antígenos o entre receptores y hormonas.

La figura 26.13 muestra el aislamiento de la proteína inmunoglobulina G (IgG) por cromatografía de afinidad, en una columna que contiene *proteína A* unida con enlace covalente. La proteína A se une a una región específica de IgG a pH $\gtrsim$7,2. Cuando una mezcla bruta que contiene IgG y otras proteínas se hace pasar por la columna a pH 7,6, en 0,3 min se eluye todo, excepto la IgG. Al cabo de 1 min, se baja el pH a 2,6, y se eluye limpiamente la IgG a los 1,3 min.

El recuadro 26.2 muestra cómo se pueden usar como medios de afinidad *polímeros con imprimación molecular.* Los *aptámeros* (apartado 19.5) son otra clase de compuestos útiles cromatografía que tienen gran afinidad por una molécula objetivo seleccionada.[10]

26.5 Fundamento de la electroforesis capilar[11,12]

Los cationes son atraídos por el polo negativo (el cátodo).

Los aniones son atraídos por el polo positivo (ánodo).

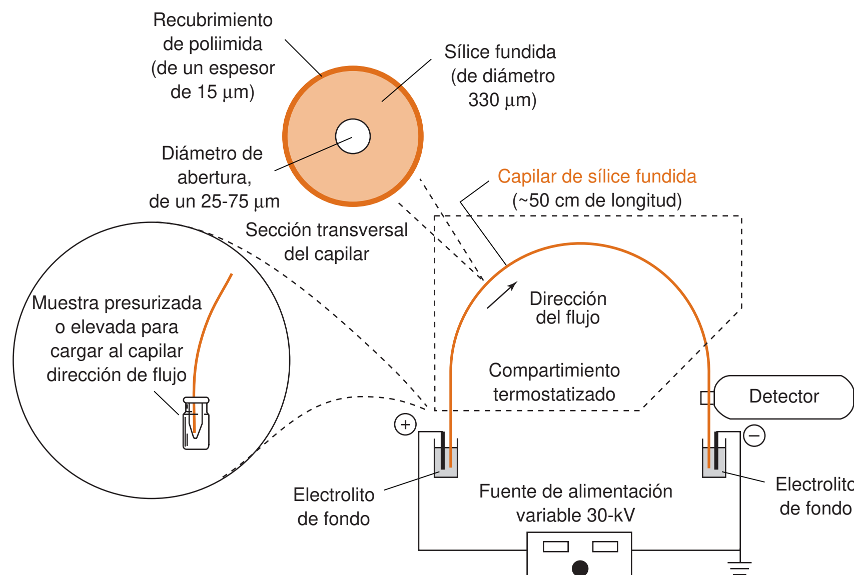
Diferencia de potencial eléctrico = 30 kV

$$\textit{Campo eléctrico} = \frac{30\ \text{kV}}{0{,}50\ \text{m}} = 60\ \frac{\text{kV}}{\text{m}}$$

La **electroforesis** se basa en la migración de iones presentes en una disolución por la acción de un campo eléctrico. En el aparato de **electroforesis capilar** que se representa en la figura 26.14, aplicando un voltaje de ~30 kV se pueden separar los componentes de una disolución dentro de un tubo capilar de sílice fundida (SiO_2) de 50 cm de longitud y un diámetro interior de 25-75 μm. Los distintos solutos tienen diferentes *movilidades,* y por consiguiente migran a través del capilar con diferente velocidad.[14] Modificando adecuadamente el dispositivo experimental (como se describe en el apartado 26.6) se pueden separar tanto moléculas neutras como iones.

Los capilares para electroforesis pueden ser tan pequeños que pueden ser insertados en una célula viva de suficiente tamaño, para analizar su contenido.[15] Alternativamente, se pueden tomar con un capilar células más pequeñas, una a una, reventarlas y analizarlas como se indica en la figura 26.15. Una sola *vesícula* (como se llama a los depósitos de reserva, que se encuentran en el interior de las células) puede pasar a un capilar para analizar su contenido.[16]

La electroforesis capilar permite resoluciones sin precedentes. Cuando se hace la cromatografía en una columna empaquetada, los picos se ensanchan por los tres mecanismos descritos por la ecuación de van Deemter (23-33): caminos múltiples de corriente, difusión longitudinal y velocidad finita de transferencia de masa. Usando una columna tubular abierta se eliminan los caminos múltiples, y por consiguiente se reduce la altura de plato, y mejora la resolución. La electroforesis capilar reduce aún más la altura de plato, elimi-

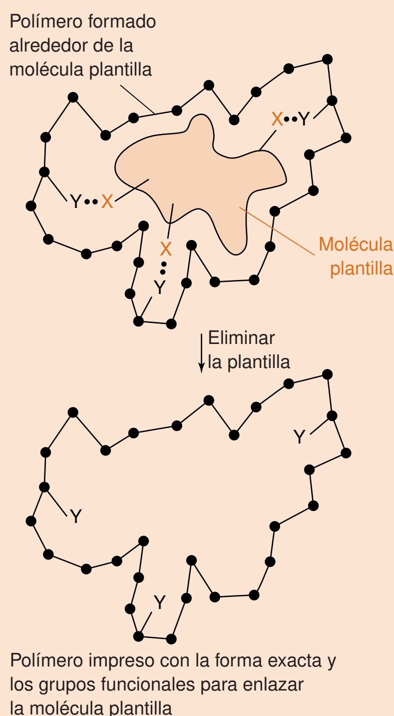


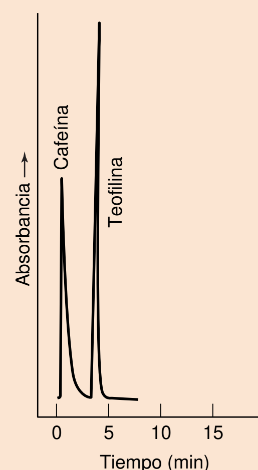
J. W. Jorgenson fue el primero en describir la electroforesis en capilares de vidrio en el año 1981.[13]

Figura 26.14 Aparato para realizar electroforesis capilar. Una manera de inyectar la muestra es colocar el capilar dentro de un vial con la muestra, y aplicando presión al vial, o succionando por el otro extremo del capilar. El uso de un campo eléctrico para inyectar la muestra se describe en el texto.

Recuadro 26.2 Imprenta molecular[9]

Un **polímero de imprenta molecular** es aquel que ha polimerizado en presencia de una molécula plantilla, por la que los componentes del polímero muestran alguna afinidad. Cuando se elimina la plantilla, el polímero queda «impreso» con la forma de la plantilla y con grupos funcionales complementarios que pueden unir a la plantilla. El polímero impreso puede ser una fase estacionaria en cromatografía de afinidad o el elemento receptor de un sensor químico, porque el polímero se une preferentemente a la molécula original de plantilla. Los isómeros ópticos pueden separarse pasándolos a través de un polímero configurado molecularmente, en cuyo proceso de preparación se usó uno de los isómeros ópticos como plantilla.





Separación de teofilina y cafeína mediante una columna que contiene polímero impreso con teofilina. La cafeína se eluyó juntamente con el disolvente $CHCl_3$. La adición de 20 μL de CH_3OH al disolvente rompe los puentes de hidrógeno entre la teofilina y el polímero, y eluye la teofilina en un volumen de 1 mL. [Tomado de W. M. MULLETT y E. P. C. LAI, «Determination of Theophylline in Serum by Molecularly Imprinted Solid-Phase Extraction with Pulsed Elution», *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 3636.]

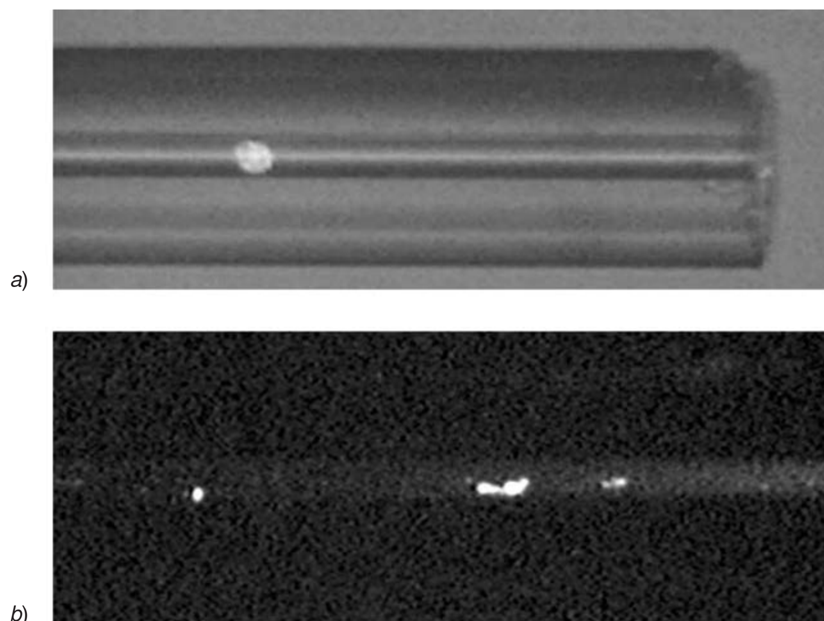


Figura 26.15 Microfotografías que muestran *a*) la imagen fluorescente de una única célula intacta, inmediatamente después de la inyección en el capilar y *b*) residuos celulares empezando a separarse al cabo de 10 s después de la aplicación de un alto voltaje. [Tomado de S. N. Krylov, D. A. Starke, E. A. Arriaga, Z. Zhang, N. W. C. Chan, M. M. Palcic y N. J. Dovichi, «Instrumentation for Chemical Cytometry», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 872.]

nando el tiempo finito de transferencia de masa. En electroforesis capilar *no existe fase estacionaria*. La única fuente importante de ensanchamiento en condiciones ideales es la difusión longitudinal:

$$H = \cancel{A} + \frac{B}{u_x} + \cancel{Cu_x} \qquad (26.7)$$

↑ Término de camino múltiple eliminado por la columna tubular abierta (término A)

↑ Término de transferencia de masa eliminado porque no existe fase estacionaria (término Cu_x)

(Otras causas de ensanchamiento en sistemas reales se mencionarán más tarde.) La electroforesis capilar de ordinario funciona con 50 000–500 000 platos teóricos (figura 26.16), que es un orden de magnitud mejor de resolución que en cromatografía.

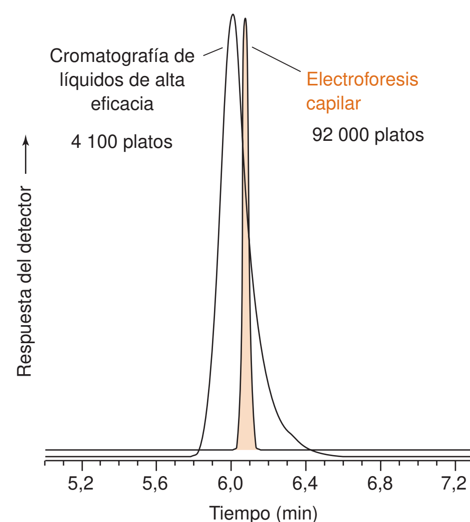


Figura 26.16 Comparación de anchuras de picos del alcohol bencílico ($C_6H_5CH_2OH$) en electroforesis capilar y en HPLC. [Tomado de S. Fazio, R. Vivilecchia, L. Lesueur y J. Sheridan, *Am. Biotech. Lab.*, January 1990, p. 10.]

Electroforesis

Cuando un ion de carga q (coulombios) se coloca en un campo eléctrico E (V/m), la fuerza sobre el ion es $q \cdot E$ (N). En disolución, la fuerza de fricción de retardo es $f \cdot u_{ef}$, donde u_{ef} es la velocidad del ion, y f el *coeficiente de fricción.* El subíndice «ef» indica electroforesis. El ion alcanza casi instantáneamente una velocidad constante cuando la fuerza de aceleración iguala a la de fricción.

$$\begin{array}{l|c|l} + & \overset{fu_{ef}}{\longleftarrow} \oplus \overset{qE}{\longrightarrow} & - \\ + & & - \\ + & & - \end{array} \qquad \underset{\text{Fuerza de aceleración}}{qE} = \underset{\text{Fuerza de fricción}}{fu_{ef}}$$

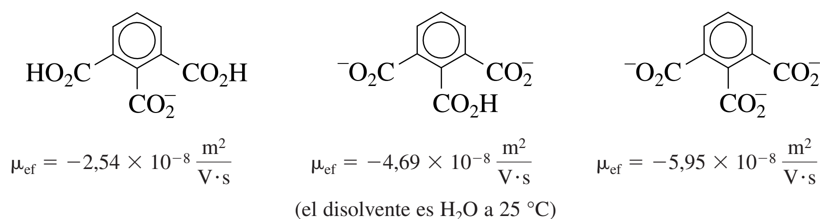
Movilidad electroforética

$$u_{ef} = \frac{q}{f}E \equiv \mu_{ef}E \tag{26.8}$$

↑ Movilidad electroforética

La **movilidad** *electroforética* (μ_{ef}) es la constante de proporcionalidad entre la velocidad del ion y la fuerza del campo eléctrico. La movilidad es directamente proporcional a la carga del ion, e inversamente proporcional al coeficiente de fricción. En moléculas de tamaño parecido, el valor de la movilidad aumenta con la carga.

Ya se habló de la *movilidad* en otro capítulo, en relación con los potenciales de unión (tabla 15.1).



Para partículas esféricas de radio r que se mueven a través de un fluido de viscosidad η, el coeficiente de fricción, f vale

Ecuación de Stokes:

$$f = 6\pi\eta r \tag{26.9}$$

Como la movilidad vale q/f, cuanto mayor es el radio, menor es la movilidad. La mayoría de las moléculas no son esféricas, pero la ecuación 26.9 se puede utilizar para definir un *radio hidrodinámico* efectivo de una molécula basado en su movilidad observada.

La *viscosidad* mide la resistencia a fluir de un fluido. Las unidades son kg m^{-1} s^{-1}. El jarabe de arce es muy viscoso en relación al agua, que a su vez es más viscosa que el hexano.

Si se mide el coeficiente de fricción de una molécula (con la ecuación 26.8) y la viscosidad de la disolución, entonces r de la ecuación 26.9 es el *radio hidrodinámico* de la molécula.

Electroósmosis

La pared interior de un capilar de sílice fundida está recubierta de grupos silanol (Si—OH), que tienen una carga negativa ($Si—O^-$) por encima de un pH ≈ 2. La figura 26.17a muestra la *doble capa eléctrica* (recuadro 17.3) formada en la pared del capilar. Una capa inmóvil fuertemente adsorbida de cationes adyacente a la superficie negativa neutraliza parcialmente la carga negativa. El resto de carga negativa se neutraliza por el exceso de cationes solvatados y móviles que se encuentran en la *parte difusa de la doble capa* de la disolución próxima a la pared. El grosor de la parte difusa de la doble capa va de ~10 nm cuando la fuerza iónica es 1 mM a 0,3 nm cuando la fuerza iónica es 1 M.

En un campo eléctrico, los cationes son atraídos por el cátodo, y los aniones por el ánodo (figura 26.17b). El exceso de cationes en la parte difusa de la doble capa constituye un momento neto en dirección al cátodo. Esta acción de bombeo, llamada **electroósmosis** (también llamada electroendósmosis), es impulsada por los cationes solvatados que se encuentran en una franja de ~10 nm contigua a las paredes, y crea una especie de frente uniforme de *flujo electroosmótico* de toda la disolución hacia el cátodo (figura 26.18a).[17] Existe, pues, un fuerte contraste con el *flujo hidrodinámico ordinario*, que es impulsado por una diferencia de presión entre los extremos del capilar. En el flujo hidrodinámico, el perfil de velocidades a lo largo de una sección transversal del fluido es parabólico: es rápido sobre todo en el centro, y disminuye a 0 en las paredes del capilar (figura 26.18b y lámina de color 27).

Los iones de la parte difusa de la doble capa adyacente a la pared del capilar son la «bomba impulsora» del flujo electroosmótico

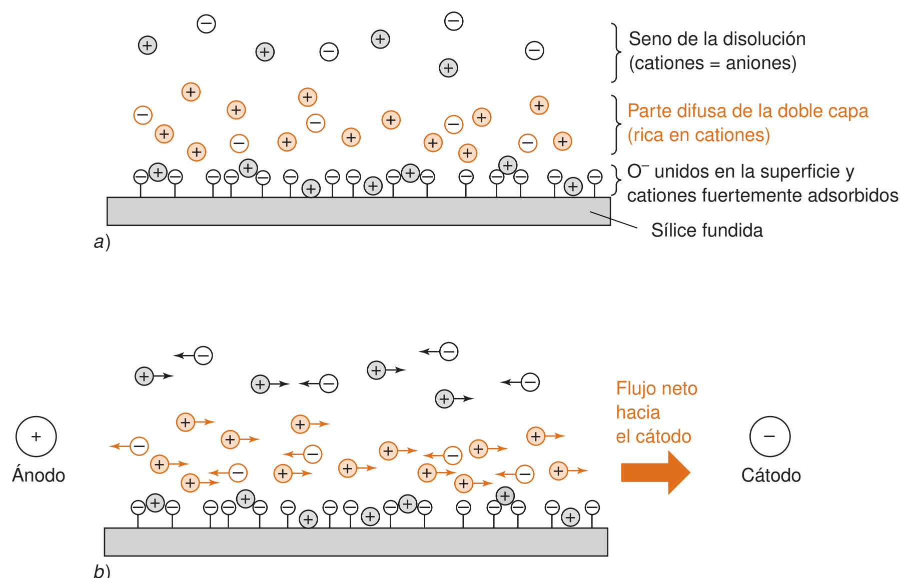


Figura 26.17 *a*) Doble capa eléctrica creada por la superficie de sílice cargada negativamente y los cationes próximos. *b*) Predominio de cationes en la parte difusa de la doble capa produce el flujo electroosmótico hacia el cátodo cuando se aplica un campo externo.

La velocidad electroosmótica se mide añadiendo a la muestra una molécula neutra a que responde el detector.

$$\text{Velocidad electroosmótica} = \frac{\text{distancia del inyector al detector}}{\text{tiempo de migración de la molécula neutra}}$$

La constante de proporcionalidad entre la velocidad electroosmótica u_{eo} y el campo aplicado se llama *movilidad electroosmótica* (μ_{eo}).

Movilidad electroosmótica: $$u_{eo} = \mu_{eo}E \qquad (26.10)$$

↑ Movilidad electroosmótica (unidades = $m^2/[V \cdot s]$)

La movilidad electroosmótica es proporcional a la densidad de carga superficial sobre la sílice, e inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la fuerza iónica. La electroósmosis decrece a pH bajos (la conversión $Si—O^- \rightarrow Si—OH$ disminuye la densidad de carga superficial), y a fuerza iónica alta. A pH 9 en tampón borato 20 mM, el flujo electroosmótico típico es de alrededor 2 mm/s. A pH 3 el flujo se reduce en un orden de magnitud.

El capilar debe ser suficientemente fino para disipar rápidamente el calor. Los gradientes de temperatura perturban el flujo y reducen la resolución.

El flujo electroosmótico uniforme contribuye a la gran resolución de electroforesis capilar. Cualquier efecto que disminuya la uniformidad produce un ensanchamiento de banda y disminuye la resolución. La corriente eléctrica en el capilar (flujo de iones) genera calor (llamado *calefacción* o *efecto Joule*) a una velocidad de I^2R J·s (apartado 14.1), donde I es la corriente (A) y R es la resistencia de la disolución (Ω). En condiciones típicas, la línea central del canal del capilar es 0,02 a 0,3 K más caliente que los bordes del

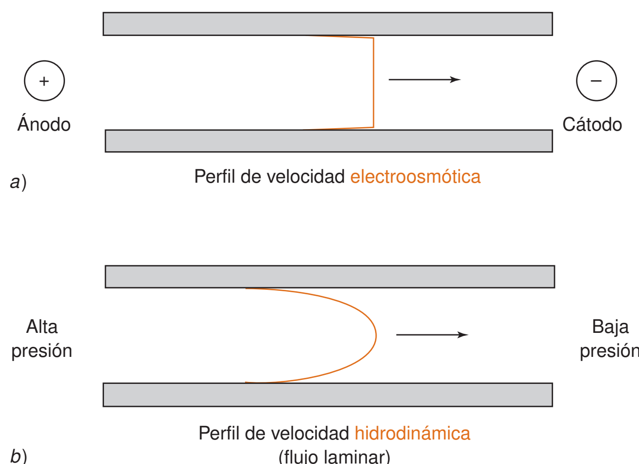


Figura 26.18 *a*) La electroósmosis produce un flujo uniforme en más del 99,9% de la sección transversal del capilar. La velocidad disminuye en las inmediaciones de la pared del capilar. *b*) Perfil parabólico de velocidad de un flujo hidrodinámico (también llamado *flujo laminar*), con velocidad máxima en el centro del tubo y velocidad 0 en las paredes.

canal. La viscosidad de la disolución es menor en la región más caliente, perturbándose el perfil plano electroosmótico del fluido. Esto no es un problema serio en un tubo capilar de un diámetro de 50 μm, pero el gradiente de temperatura sería prohibitivo en tubos de diámetro igual o mayor que 1 mm. El enfriamiento de fluidos en algunos instrumentos reduce la conductividad de la disolución en el interior del capilar, y ayuda a evitar pérdidas del calor generado por efecto Joule**.**

Movilidad

La movilidad aparente (u observada) (μ_{ap}) de un ion es la suma de la movilidad electroforética del ion más la movilidad electroosmótica de la disolución.

Movilidad aparente: $$\mu_{ap} = \mu_{ef} + \mu_{eo} \qquad \textbf{(26.11)}$$

Para un *catión* analito, que se mueve en la misma dirección que el flujo electroosmótico, μ_{ef} y μ_{eo} tienen el mismo signo, y por tanto μ_{ap} es mayor que μ_{ef}. La electroforesis transporta los *aniones* en dirección opuesta a la electroósmosis (figura 26.17b), de forma que para aniones los dos términos de la ecuación 26.11 tienen signos opuestos. A pH neutro o alto, una fuerte electroósmosis transporta aniones al *cátodo,* porque la electroósmosis es normalmente más rápida que la electroforesis. A pH bajos, la electroósmosis es débil y los aniones no pueden llegar al detector. (Si se desea separar aniones a pH bajos, se debe invertir la polaridad del instrumento haciendo negativo el compartimiento de muestra y positivo el del detector.)

La movilidad aparente (μ_{ap}) de una especie dada es la velocidad neta (u_{neta}) de la especie dividida por el campo eléctrico (E):

Movilidad aparente: $$\mu_{ap} = \frac{u_{net}}{E} = \frac{L_d / t}{V / L_t} \qquad \textbf{(26.12)}$$

Velocidad
$$= \frac{\text{distancia recorrida hasta el detector}}{\text{tiempo de migración}}$$
$$= \frac{L_d}{t}$$

Campo eléctrico
$$= \frac{\text{voltios aplicados}}{\text{distancia entre los extremos del capilar}}$$
$$= \frac{V}{L_d}$$

donde L_d es la longitud de la columna desde la inyección al detector, L_t es la longitud total de la columna de un extremo a otro, V es el voltaje aplicado entre los dos extremos y t el tiempo necesario para que un soluto migre desde el extremo de inyección hasta el detector. El flujo electroosmótico se mide añadiendo a la muestra un soluto neutro que absorba en el UV, y midiendo el *tiempo de migración* (t_{neutro}) que tarda en llegar al detector.

En análisis cuantitativo por electroforesis se requiere medir *áreas normalizadas de pico.* El área normalizada se mide dividiendo el área de pico por el tiempo de migración. En cromatografía, cada uno de los analitos pasa a través del detector con la misma velocidad, de manera que las áreas son proporcionales a la cantidad del analito. En electroforesis, los analitos que tienen movilidades aparentes distintas pasan a través del detector a velocidades variables. Cuanto mayor es la movilidad aparente, menor es el tiempo de migración, y menor el tiempo que pasa el analito en el detector. Para corregir el tiempo que pasa en el detector, hay que dividir el área de pico de cada analito por su tiempo de migración.

Para un análisis cuantitativo usar
$$\frac{\text{área de pico}}{\text{tiempo de migración}}$$

La *movilidad electroosmótica* es la velocidad de la especie neutra (u_{neutra}) dividida por el campo eléctrico:

Movilidad electroosmótica: $$\mu_{eo} = \frac{u_{neutral}}{E} = \frac{L_d / t_{neutral}}{V / L_t} \qquad \textbf{(26.13)}$$

La *movilidad electroforética* de un analito es la diferencia $\mu_{ap} - \mu_{eo}$.

Para obtener máxima precisión, las movilidades se miden en relación a un patrón interno. Las variaciones absolutas de un análisis a otro no afectan a las movilidades relativas, a menos que existan interacciones dependientes del tiempo (de no equilibrio) del soluto con la pared.

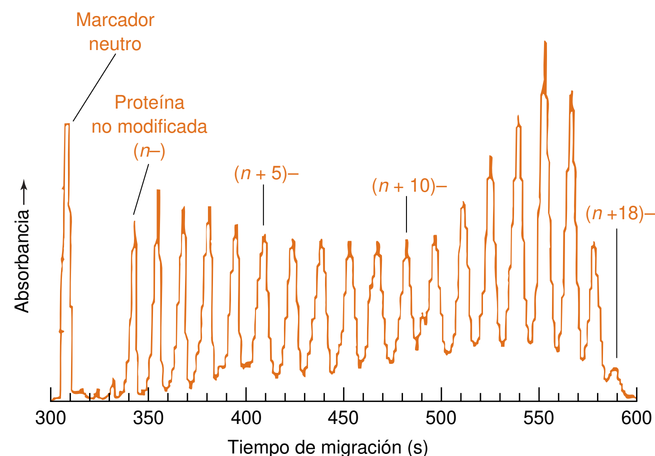
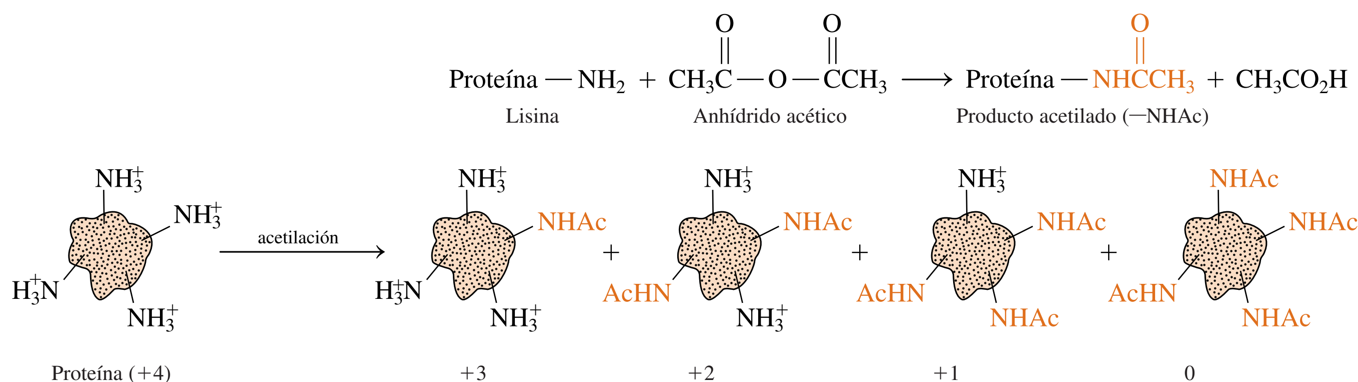


Figura 26.19 Escalera de cargas de proteínas. La carbónico anhidrasa de bovino se acetiló para dar especies de $n-$ (no acetilada), $(n+1)^-$, $(n+2)^-$,..., $(n+18)^-$ (completamente acetilada) cargas. La electroforesis se llevó a cabo a pH 8,3 a 2,50 × 10^4V, en un capilar con una longitud de 0,840 m y con una distancia al detector de 0,640 m. El marcador neutro que se empleó para medir el flujo electroosmótico fue óxido de mesitilo $(CH_3)_2C{=}CHC({=}O)CH_3$, que absorbe en el ultravioleta. [Tomado de M. K. Menon y A. L. Zydney, «Determination of Effective Protein Charge by Capillary Electrophoresis», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 5714.]

Para moléculas de tamaño parecido, la magnitud de la movilidad electroforética aumenta con la carga. Una «escalera de cargas» de proteínas es una mezcla sintética de proteínas, todas ellas a partir de la misma proteína, pero con gran diversidad de cargas. Por ejemplo, podemos obtener una mezcla de ese tipo acetilando un número variable de cadenas laterales del aminoácido lisina (tabla 11.1), reduciendo así su carga de +1 ($R{-}NH_3^+$) a 0 ($R{-}NHC({=}O)CH_3$).[18]

$$\text{Proteína}-NH_2 + CH_3C(=O)-O-C(=O)CH_3 \longrightarrow \text{Proteína}-NHC(=O)CH_3 + CH_3CO_2H$$

Lisina — Anhídrido acético — Producto acetilado (—NHAc)



El problema 26.36 muestra cómo hallar la carga de la proteína no modificada a partir de la escalera de cargas.

Los grupos $-NH_2$ de la lisina tienen un pKa ≈10,3 en las proteínas. A pH 8,3, se protona el 99% de estos grupos (transformándose en $-NH_3^+$). La acetilación produce una mezcla con todos los números posibles de grupos amino modificados desde 0 al número total de residuos de lisina. Esta mezcla origina el electroferograma de la figura 26.19, que presenta una serie de picos separados casi regularmente. Cada molécula tiene aproximadamente el mismo tamaño y forma (y por consiguiente, el mismo coeficiente de fricción), pero carga diferente.

Ejemplo Movilidades en una escalera de cargas de proteínas

La carbónico anhidrasa de buey es una proteína con 18 restos de lisina. Los 19 picos que hay en la figura 26.19 se originan por la proteína no modificada (P^{n-}) más la proteína con todos los posibles grados de acetilación: $P^{(n+1)-}$, $P^{(n+2)-}$, $P^{(n+3)-}$, . . . , $P^{(n+18)-}$. El voltaje aplicado al capilar de 0,840 m de longitud es de 2,50 × 10^4 V. Una molécula neutra usada como marcador, arrastrada por la corriente electroosmótica tarda 308 segun-

dos en recorrer 0,640 m, desde la entrada hasta el detector. Los tiempos de migración de las proteínas P^{n-} y $P^{(n+1)-}$ son 343 y 345 s, respectivamente. Hallar la velocidad electroosmótica y la movilidad electroosmótica. Hallar las movilidades aparentes y electroforéticas de P^{n-} y $P^{(n+1)-}$.

SOLUCIÓN La velocidad electroosmótica se halla a partir del tiempo de migración del marcador neutro:

$$\text{Velocidad electroosmótica} = \frac{\text{distancia al detector } (L_d)}{\text{tiempo de migración}} = \frac{0{,}640 \text{ m}}{308 \text{ s}} = 2{,}08 \text{ mm/s}$$

El campo eléctrico es el voltaje dividido por la longitud total (L_t) de la columna: $E = 25\,000 \text{ V}/0{,}840 \text{ m} = 2{,}98 \times 10^4 \text{ V/m}$. La movilidad es la constante de proporcionalidad entre la velocidad y el campo eléctrico:

$$u_{eo} = \mu_{eo}E \quad \Rightarrow \quad \mu_{eo} = \frac{u_{eo}}{E} = \frac{0{,}002\,08 \text{ m/s}}{2{,}98 \times 10^4 \text{ V/m}} = 6{,}98 \times 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{V} \cdot \text{s}}$$

La movilidad del marcador neutro, que se acaba de calcular, es la movilidad electroosmótica de toda la disolución.

La movilidad aparente de P^{n-} se obtiene a partir de su tiempo de migración:

$$\mu_{ap} = \frac{u_{net}}{E} = \frac{0{,}640 \text{ m} / 343 \text{ s}}{2{,}98 \times 10^4 \text{ V/m}} = 6{,}26 \times 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{V} \cdot \text{s}}$$

La movilidad electroforética describe la respuesta del ion al campo eléctrico. Para hallar la movilidad electroforética se resta la movilidad electroosmótica de la movilidad aparente:

$$\mu_{ap} = \mu_{ef} + \mu_{eo} \quad \Rightarrow \quad \mu_{ef} = \mu_{ap} - \mu_{eo}$$
$$= (6{,}26 - 6{,}98) \times 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{V} \cdot \text{s}} = -0{,}72 \times 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{V} \cdot \text{s}}$$

La movilidad electroforética es negativa, porque la proteína tiene una carga negativa y migra en dirección opuesta a la corriente electroosmótica. La corriente electroosmótica a pH 8,3 es más rápida que la electromigración de forma que la proteína es arrastrada al detector. Cálculos semejantes de la proteína modificada $P^{(n+1)-}$ dan $\mu_{ap} = 6{,}05 \times 10^{-8}$ ($\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) y $\mu_{ef} = -0{,}93 \times 10^{-8}$ $\text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. La movilidad electroforética de $P^{(n+1)-}$ es más negativa que la de P^{n-}, porque la carga es más negativa.

Platos teóricos y resolución

Consideremos un capilar de longitud L_d. En el apartado 23-4 se definió el número de platos teóricos mediante la ecuación $N = L_d^2/\sigma^2$, donde σ es la desviación estándar de la banda. Si el único mecanismo de ensanchamiento de zona es la difusión longitudinal, la desviación estándar viene dada por la ecuación 23.26: $\sigma = \sqrt{2Dt}$, donde D es el coeficiente de difusión y t es el tiempo de migración ($= L_d/u_{net} = L_d/[\mu_{ap}E]$). Combinando estas ecuaciones con la definición de campo eléctrico $E = V/L$, donde V es el voltaje aplicado, se obtiene una expresión del número de platos de electroforesis capilar:

Número de platos: $N = \frac{L_d^2}{\sigma^2}$

L_d = distancia recorrida
σ = desviación estándar de la banda gaussiana
L_t = longitud total de la columna

Número de platos:
$$N = \frac{\mu_{ap}V}{2D}\frac{L_d}{L_t} \qquad \textbf{(26.14)}$$

¿Cuántos platos teóricos se podría alcanzar? Tomando como valor típico de $\mu_{ap} = 2 \times 10^{-8}$ $\text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$(calculado para un tiempo de migración de 10 min en un capilar de 55 cm y 25 kV), y usando los coeficientes de difusión de la tabla 23.1, se obtiene:

$$\text{Para } K^+\text{: } N = \frac{[2 \times 10^{-8} \text{ m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})][25\,000 \text{ V}]}{2(2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s})}\frac{0{,}50 \text{ m}}{0{,}60 \text{ m}} = 1{,}0 \times 10^5 \text{ platos}$$

$$\text{Para albúmina de suero: } N = \frac{[2 \times 10^{-8} \text{ m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})][25\,000 \text{ V}]}{2(0{,}059 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s})}\frac{0{,}50 \text{ m}}{0{,}60 \text{ m}}$$
$$= 3{,}5 \times 10^6 \text{ platos}$$

En condiciones especiales, imponiendo un flujo hidrodinámico inverso para ralentizar el flujo de analitos a través del capilar, se llegan a observar 17 millones de platos cuando se separan moléculas pequeñas.[19]

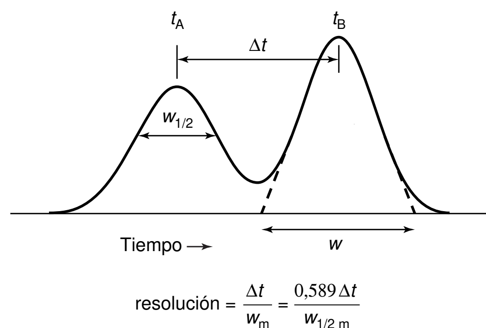
Para el ion pequeño K^+ que se difunde rápidamente se esperan 100 000 platos. Para la proteína albúmina de suero que se difunde lentamente (masa molecular 65 000) se esperan 3 500 000 platos. Un número elevado de platos significa que las bandas son muy estrechas y que la resolución entre bandas contiguas es excelente.

En realidad, existen otras fuentes de ensanchamiento de zonas, como la anchura finita de la banda inyectada (ecuación 23.32), el perfil de flujo parabólico debido al calentamiento en el interior del capilar, la adsorción de soluto en las paredes del capilar (que actúan como fase estacionaria), la longitud finita de la zona de detección, y la diferencia de movilidades de los iones del soluto y del tampón, que produce un comportamiento electroforético no ideal. Si estos otros factores se controlan adecuadamente, se consiguen normalmente $\sim 10^5$ platos.

La ecuación 26.14 dice que para una relación L_d/L_t constante, el número de platos es independiente de la longitud del capilar. A diferencia de la cromatografía, los capilares más largos en electroforesis no dan mejor resolución.

El *electrolito de fondo* (la solución en el capilar y en los depósitos de electrodo) controla el pH y la composición del electrolito en el capilar.

La ecuación 26.14 también dice que cuanto mayor es el voltaje, mayor es el número de platos (figura 26.20). El voltaje en última instancia está limitado por el calentamiento del capilar, que produce un perfil parabólico de temperatura y que conduce a ensanchamiento de banda. El voltaje óptimo se halla haciendo una representación *de la ley de Ohm* de la corriente frente al voltaje con *electrolitos de fondo* en el capilar, también llamados tampones. El voltaje máximo permitido es el valor al que la curva se desvía de la linealidad (digamos en un 5%). Tanto la concentración y composición del tampón, como la temperatura del termostato y la facilidad de enfriamiento tienen que ver con el voltaje a que se puede trabajar. Hasta un cierto límite, al aumentar el voltaje mejora la resolución y se consiguen separaciones más rápidas.



Al igual que en cromatografía, la resolución entre picos adyacentes en un electroferograma es la diferencia entre tiempos de migración (Δt) dividido por la anchura media de los picos (w_m) (ecuación 23.23). Tanto en cromatografía como en electroforesis, la resolución está relacionada con el número de platos (N) y la relación de velocidades de los dos componentes a través de la columna (γ).[20]

$$\text{Resolución} = \underbrace{\frac{\sqrt{N}}{4}}_{\text{Mide la anchura de pico}} \underbrace{(\gamma - 1)}_{\text{Mide la separación}} \qquad \textbf{(26.15)}$$

relación de velocidades γ ($= u_{net,A}/u_{net,B}$) es el cociente de tiempos de migración t_B/t_A de los dos componentes. Al aumentar γ aumenta la separación de los picos, y al aumentar N disminuye su anchura.

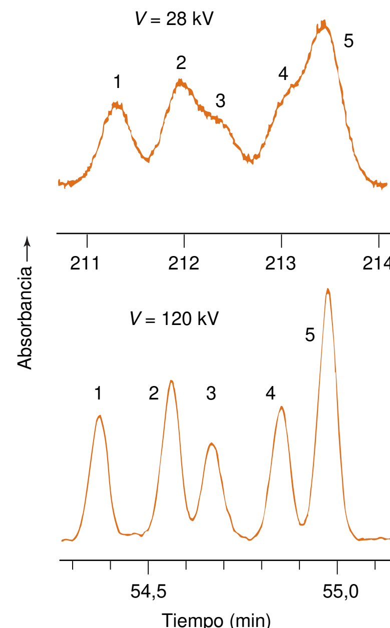


Figura 26.20 Pequeño fragmento del electroferomagrama de una muestra compleja, donde se ve que aumentando el voltaje aumenta la resolución. Todas las condiciones en que se han hecho los dos barridos son las mismas, excepto el voltaje, que normalmente está limitado a ~ 30 kV. Hubo que tomar precauciones especiales para prevenir la formación de un arco eléctrico y sobrecalentamiento a 120 kV. [Tomado de K. M. Hutterer y J. W. Jorgenson, «Ultrahigh-Voltage Capillary Zone Electrophoresis», *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 1293.]

26.6 Modo de hacer una electroforesis capilar

Modificando convenientemente las condiciones de una electroforesis se pueden separar moléculas neutras y iones, así como isómeros ópticos, y disminuir los límites de detección hasta un factor de 10^6. La electroforesis capilar fue una tecnología que permitió la determinación de la secuencia de ácidos nucleicos en el genoma humano. Muchas nuevas tecnologías llamadas «análisis en un chip» están basadas en adaptaciones de la electroforesis. En un futuro, el descubrimiento de nuevos fármacos y la diagnosis clínica dependerá de pequeños chips, que realizarán un número sin precedentes de operaciones, con una velocidad también hasta ahora desconocida.

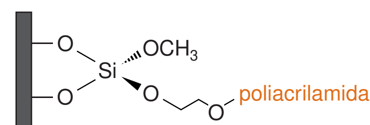
Control del entorno en el interior del capilar

La condición de la pared interna del capilar es crítica en electroforesis. Controla la velocidad electroosmótica y proporciona centros activos de adsorción de moléculas con carga múltiple, como las proteínas. Se debe preparar el capilar de sílice fundida. La preparación de un capilar de sílice fundida, cuando se usa por primera vez, se lleva a cabo lavándolo durante 15 min con NaOH 1 M, y luego con NaOH 0,1 M, y ya se sigue con el electrolito de fondo (que típicamente contiene un tampón 20 mM), que se usará para la separación analítica. Cuando se continúa utilizándolo, se lava durante dos minutos con NaOH 0,1 M, seguido por agua desionizada, y a continuación se acondiciona pasando un tampón al menos durante 5 min. Si el capilar se usa a un pH 2,5, entre ensayo y ensayo se lava con H_3PO_4 1 M, agua desionizada y tampón.[21] Cuando se cambia de tampón, hay que dejar que pase el nuevo tampón al menos 5 min para conseguir el equilibrio. Cuando se trabaja en el intervalo de pH 4-6, en que el equilibrio de las paredes de la columna con el tampón es crítico y muy lento, el capilar necesita una regeneración frecuente con NaOH 0,1 M, si el tiempo de migración se vuelve errático. Los tampones, en ambos depósitos, se deben cambiar periódicamente, porque disminuye la concentración de iones, y la electrolisis aumenta el pH en el cátodo y lo disminuye en el ánodo. La entrada del capilar debe estar a ~2 mm de distancia por debajo del electrodo, para minimizar la entrada en la columna de ácido o base generado electrolíticamente.[22] Cuando se guarda un capilar, se debe llenar con agua destilada.

Cada separación necesita distinto flujo electroosmótico. Por ejemplo, los pequeños aniones, que tienen gran movilidad, y las proteínas muy cargadas negativamente requieren un flujo electroosmótico elevado. De lo contrario, no migrarían al cátodo. A pH 2, existe poca carga en los grupos de silanol y el flujo electroosmótico es bajo. A pH 11 la pared está muy cargada, y el flujo electroosmótico es intenso. Las proteínas, con muchos sustituyentes cargados positivamente, pueden unirse fuertemente a la sílice cargada negativamente. Para controlar esto, se puede añadir diaminopropano ($^+H_3NCH_2CH_2CH_2NH_3^+$) 30-60 mM al electrolito de fondo, para neutralizar la carga de la pared. La pared se puede modificar uniendo, mediante enlace covalente, silanos con sustituyentes hidrófilos. Sin embargo, muchos recubrimientos son inestables en condiciones alcalinas.

Se puede añadir un tensioactivo catiónico como bromuro de cetiltrimetilamonio, al electrolito de fondo para invertir la dirección del flujo electroosmótico. Esta molécula tiene una carga positiva en uno de sus extremos y una larga cadena de hidrocarburo en el otro. El

Ejemplo de recubrimiento covalente de la pared, que ayuda a impedir que la proteína se pegue al capilar, y que proporciona tiempos de migración reproducibles:



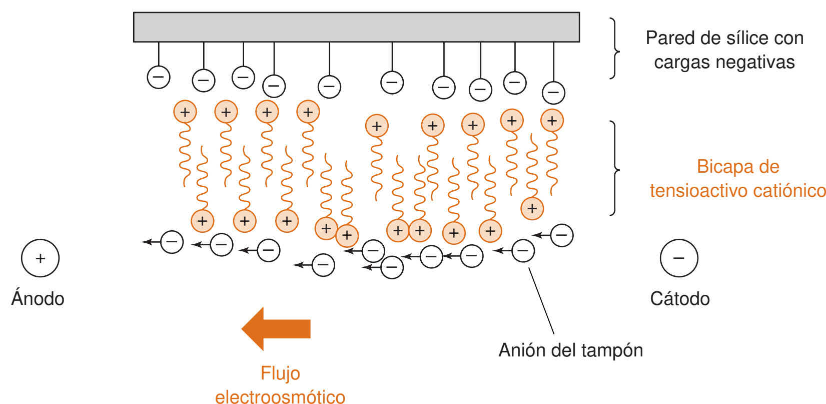


Figura 26.21 Inversión de carga creada por una bicapa de tensioactivo catiónico que recubre a la pared del capilar. La parte difusa de la doble capa contiene predominantemente aniones, y la dirección del flujo electroosmótico es contraria a la que aparece en la figura 26.17. El tensioactivo es el ion cetiltrimetilamonio, n-$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+$, que se representa en la ilustración como ~⊕.

tensioactivo cubre la sílice cargada negativamente con colas que sobresalen de la superficie (figura 26.21). Una segunda capa de tensioactivo se orienta en dirección opuesta de modo que las colas forman una capa de hidrocarburo no polar. Esta *bicapa* se adhiere estrechamente a la pared del capilar, e invierte efectivamente la carga de la pared de positiva a negativa. Los aniones del tampón, que cubren la bicapa, crean un flujo electroosmótico del cátodo al ánodo, cuando se aplica un voltaje. Los mejores resultados se obtienen cuando el capilar se regenera de nuevo inmediatamente antes de cada análisis.

Inyección y composición de muestra

Para realizar un análisis cuantitativo mediante electroforesis, es crítico usar un patrón interno, porque la cantidad de muestra inyectada en el capilar no es muy reproducible.

La inyección puede ser **hidrodinámica** (usando una diferencia de presión entre los dos extremos del capilar) o **electrocinética** (usando un campo eléctrico que fuerce a la muestra a penetrar en el capilar). En la inyección hidrodinámica (figura 26.14), se sumerge el capilar en la disolución de la muestra y el volumen inyectado vale

Inyección hidrodinámica: $$\text{Volumen} = \frac{\Delta P \pi d^4 t}{128\eta L_t} \quad \textbf{(26.16)}$$

donde ΔP es la diferencia de presión entre los extremos del capilar, d es el diámetro interno del capilar, t es el tiempo de inyección, h es la viscosidad de la muestra y L_t es la longitud total del capilar.

Ejemplo Tiempo de inyección hidrodinámico

¿Cuánto tiempo se necesita para inyectar una muestra igual a 1,0 % de la longitud de un capilar de 50 cm, si tiene un diámetro de 50 μm y la diferencia de presión es de $2{,}0 \times 10^4$ Pa (0,2 bar)? Suponer que la viscosidad es 0,001 0 kg/(m·s), que es parecida a la viscosidad del agua.

SOLUCIÓN La porción inyectada debe tener 0,50 cm de longitud, y ocupar un volumen de $\pi r^2 \times \text{longitud} = \pi(25 \times 10^{-6}\ \text{m})^2\ (0{,}5 \times 10^{-2}\ \text{m}) = 9{,}8 \times 10^{-12}\ \text{m}^3$. El tiempo que se necesita es

$$t = \frac{128\eta L_t(\text{volumen})}{\Delta P \pi d^4} = \frac{128[0{,}001\,0\ \text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})](0{,}50\ \text{m})(9{,}8 \times 10^{-12}\ \text{m}^3)}{(2{,}0 \times 10^4\ \text{Pa})\pi(50 \times 10^{-6}\ \text{m})^4} = 5{,}0\ \text{s}$$

La unidad del resultado es correcta si se tiene en cuenta que Pa = fuerza/área = $(\text{kg}\cdot\text{m/s}^2)/\text{m}^2 = \text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s}^2)$.

En la inyección electrocinética el capilar se sumerge en la muestra y se aplica un voltaje entre los extremos del capilar. Los moles de cada ion tomados en el capilar durante t segundos son

Inyección electrocinética: $$\text{Moles inyectados} = \mu_{ap}\underbrace{\left(E\frac{\kappa_b}{\kappa_s}\right)}_{\text{Campo eléctrico efectivo}} t\pi r^2 C \quad \textbf{(26.17)}$$

donde μ_{ap} es la movilidad aparente del analito ($= \mu_{ef} + \mu_{eo}$), E es el campo eléctrico aplicado (V/m), r es el radio del capilar, C es la concentración de la muestra (mol/m³), y κ_b/κ_s es la relación de conductividades del tampón y de la muestra. Un problema que se presenta en inyección electrocinética es que cada analito tiene una movilidad diferente. En análisis cuantitativo la muestra inyectada no tiene la misma composición que la muestra original. La inyeción electrocinética es más útil en electroforesis capilar en gel (que se explica más adelante), en cuyo caso el líquido en el capilar es demasiado viscoso para una inyección hidrodinámica.

Ejemplo Tiempo de una inyección electrocinética

¿Cuánto tiempo se necesita para inyectar una muestra igual al 1% de la longitud de un capilar de 50 cm si el diámetro es de 50 μm y el campo eléctrico de inyección es de 10 kV/m? Suponer que la muestra tiene una conductividad diez veces menor que la del electrolito de fondo y que $\mu_{ap} = 2{,}0 \times 10^{-8}\ \text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$.

SOLUCIÓN La ecuación 26.17 es más sencilla de lo que parece. El factor κ_b/κ_s es 10 en este caso. La longitud de la zona donde está la muestra (sample plug) vale (velocidad de muestra) × (tiempo) = μ_{ap} *Et*. La porción de muestra medirá 0,50 cm. El tiempo que se necesita es, por tanto,

$$t = \frac{\text{longitud de muestra}}{\text{velocidad}} = \frac{\text{longitud de muestra}}{\mu_{ap}\left(E\frac{\kappa_b}{\kappa_s}\right)} = \frac{0{,}005\,0\text{ m}}{[2{,}0 \times 10^{-8}\text{ m}^2/(\text{V·s})](10\,000\text{ V/m})(10)} = 2{,}5\text{ s}$$

La ecuación 26.17 multiplica la longitud de la muestra por el área de la sección transversal para hallar el volumen, y después multiplica el resultado por la concentración para hallar los moles que hay en el volumen.

Influencia de la conductividad: apilamiento y bandas sesgadas

Se eligen las condiciones de forma que el analito se enfoque en forma de bandas estrechas al principio del capilar por un proceso que se llama **apilamiento**. Si no se produce apilamiento, al inyectar una zona de una longitud de 5 mm, ninguna banda de analito podría ser más estrecha de 5 mm cuando llegase al detector.

El apilamiento depende de la relación entre el campo eléctrico en la zona de la muestra inyectada y de la concentración del electrolito a ambos lados de la muestra. La concentración óptima de tampón en la disolución de la muestra es 1/10 de la concentración del electrolito de fondo, y la muestra debe ser 1/500 de la concentración del electrolito de fondo. Si la muestra tiene una fuerza iónica mucho menor que el tampón, la conductividad de la muestra es menor, y su resistencia es mucho mayor. El campo eléctrico a través de la porción de muestra dentro del capilar es mayor que el campo eléctrico en el electrolito de fondo. La figura 26.22 muestra que los iones dentro de la zona donde está la muestra migran muy rápidos, porque el campo eléctrico es muy grande. Cuando los iones llegan al límite de la zona se ralentizan, porque el campo eléctrico es menor fuera de la zona donde hay muestra. Este proceso, llamado *apilamiento*, continúa hasta que la mayoría de los cationes del analito se concentran en un extremo de la zona de muestra, y la mayoría de los

La electroneutralidad se mantiene a lo largo de toda la zona donde se encuentra la muestra en la figura 26.22, gracias a los iones del electrolito de fondo, que no se muestran en la figura.

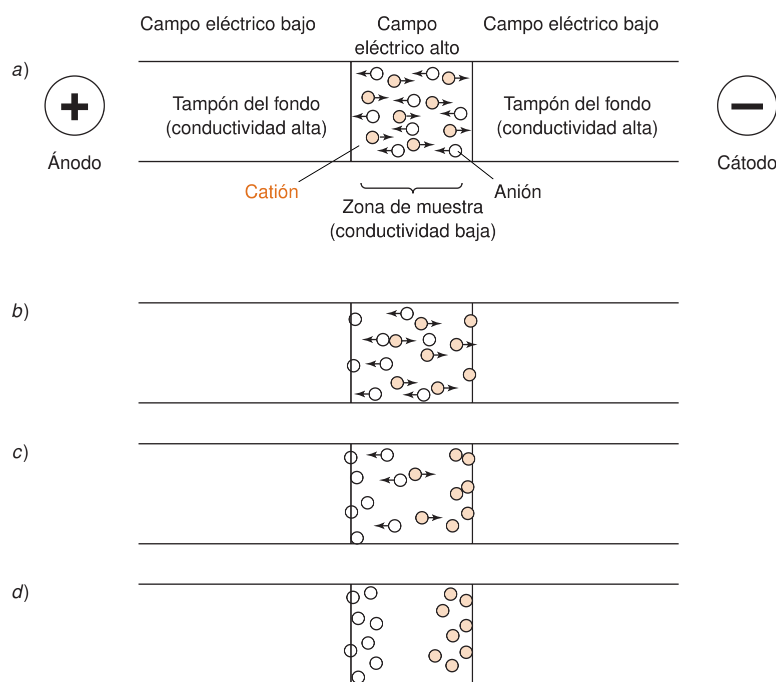


Figura 26.22 Apilamiento de aniones y cationes en los extremos opuestos de la zona que ocupa la muestra, de baja conductividad, debido a que el campo eléctrico dentro de la zona es mucho mayor que el que existe en el electrolito de fondo. El tiempo aumenta de *a*) a *d*). La electroneutralidad se mantiene por la migración de los iones del electrolito de fondo, que no aparecen en la figura.

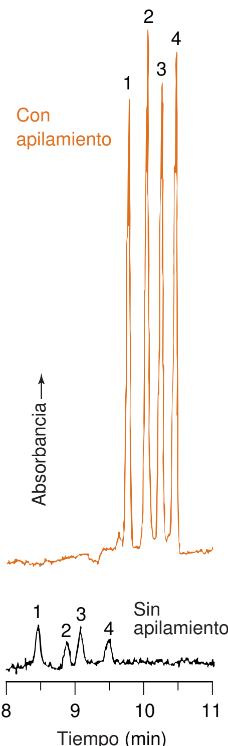


Figura 26.23 *Trazado inferior*: Sin apilamiento, se limita el volumen de la muestra inyectada electrocinéticamente durante 2s, para prevenir el ensanchamiento de la banda. *Trazado superior*: Con apilamiento, se puede inyectar 15 veces más de muestra (durante 30 s), de tal forma que la señal es 15 veces mayor, sin que aumente la anchura de la banda. [Tomado de Y. ZHAO y C. E. LUNTE, «pH-Mediated Field Amplification On-Column Preconcentration of Anions in Physiological Samples for Capillary Electrophoresis», *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 3985. Este artículo describe cómo reducir la fuerza iónica de las muestras dentro del capilar para permitir el apilamiento.]

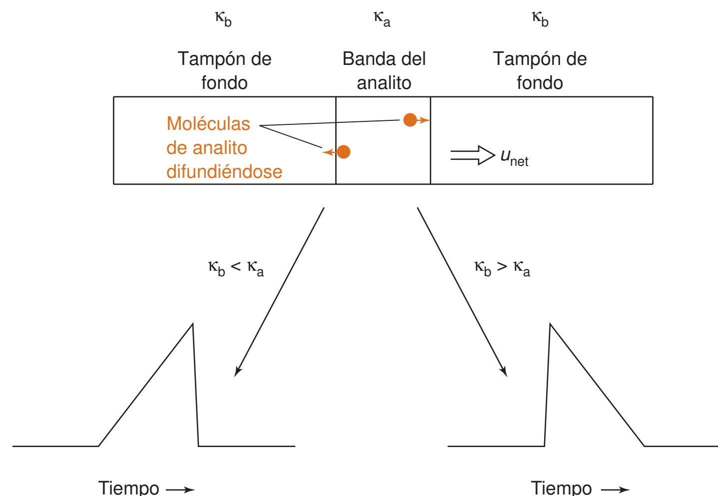


Figura 26.24 Picos de formas irregulares cuando la conductividad de la banda del analito (κ_a) no es la misma que la conductividad del fondo (κ_b).

aniones lo hacen en el extremo opuesto. Por este medio, una banda de inyección ancha se puede concentrar en bandas estrechas de cationes y aniones. La figura 26.23 muestra un ejemplo de aumento de señal por apilamiento.

Si la conductividad de una banda de analito es significativamente distinta de la conductividad del electrolito de fondo, se producen distorsiones de picos. La figura 26.24 muestra una banda que contiene un analito (a diferencia de la muestra que se representa en la figura 26.22, que contiene todos los analitos de la inyección). La fuerza del campo eléctrico es inversamente proporcional a la conductividad: cuanto mayor es la conductividad, menor es el campo eléctrico. Supongamos que la conductividad del electrolito de fondo es mayor que la conductividad del analito ($\kappa_b > \kappa_a$). En estas condiciones, el campo eléctrico es menor fuera de la banda del analito que en su interior. La banda migra hacia la derecha en la figura 26.24. Una molécula de analito que difunde más allá del frente de la derecha, de repente encuentra un campo eléctrico menor, y se ralentiza. Pronto, la zona del analito alcanza la molécula y la incorpora de nuevo a la zona. Una molécula que se sale de la zona por la izquierda se encuentra un campo eléctrico menor, y se ralentiza. La zona del analito se mueve más rápido que la molécula extraviada, que se aleja cada vez más. Esta circunstancia conduce a un frente brusco y una cola alargada, como se muestra en la parte inferior de la derecha del electroferograma de la figura 26.24. Cuando ($\kappa_b < \kappa_a$) se observa el electroferograma contrario.

Para minimizar la distorsión de la banda, la concentración de la muestra debe ser mucho menor que la concentración del electrolito de fondo. De lo contrario es necesario escoger un coion en el tampón que tenga la misma movilidad que el ion del analito. (El *coion* es el ion del tampón con la misma carga que el analito El *contraión* es un ion que tiene carga opuesta.)

Detectores

Dado que el agua es transparente, los *detectores de ultravioleta* pueden operar hasta longitudes de onda de 185 nm, donde la mayoría de los solutos presentan fuerte absorción. Para aprovechar las ventajas de la detección en el ultravioleta a longitudes de onda corta, el electrolito de fondo debe ser suficientemente transparente en la región que interesa. Se usan normalmente tampones de borato en electroforesis capilar, debido a su transparencia.[23] La sensibilidad es pobre, porque la longitud de camino óptico es sólo la anchura del capilar, que es 25-75 μm. La figura 16.25 muestra una celda de burbuja que aumenta la relación señal/ruido en un factor de 3-5, y un codo recto que aumenta la relación señal/ruido en un factor de 10. Sin embargo, un aumento de la longitud de camino en un diseño de doble codo conduce a un ensanchamiento de la banda. Los picos sucesivos deben separarse 3 mm, o de lo contrario se solaparían en el detector.

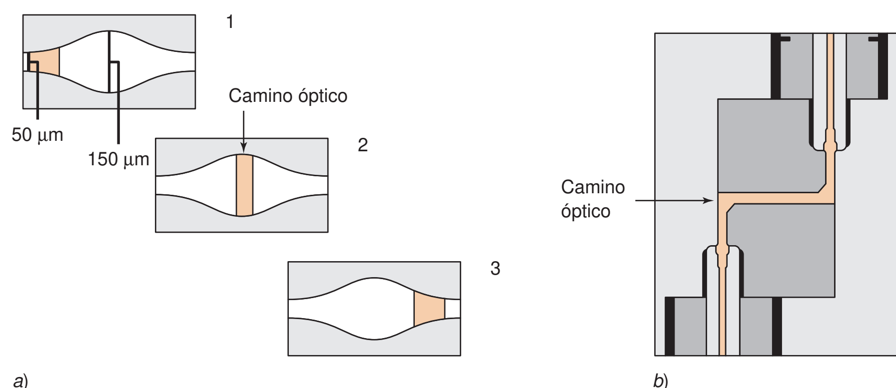


Figura 26.25 Diseños de capilares para aumentar la longitud del camino óptico en la detección de la absorbancia en el ultravioleta. *a*) Célula de burbuja. La «zona de muestra» de la región del soluto se mantiene mientras pasa a través de la burbuja. *b*) Curva de ángulo recto. El camino óptico se hace de sílice fundida ennegrecida, para eliminar la luz parásita. El interior reflectante sirve como una «guía de luz», para maximizar la transmisión. La respuesta del detector es lineal hasta 1,4 unidades de absorbancia. [Cortesía de Agilent Technologies, Palo Alto, CA.]

La *detección de fluorescencia* es sensible a analitos que son fluorescentes de por sí, o a derivados fluorescentes del analito. La *detección amperométrica* es sensible a analitos que se pueden oxidar o reducir en el electrodo (figura 26.26).[24] La *detección de conductividad* de intercambio iónico con supresión del electrolito de fondo (como se muestra en la figura 26.4) es capaz de detectar iones pequeños de analito en concentración 1-10 ng/mL. La espectrometría de masas por electronebulización (figura 22.17) proporciona límites de detección muy bajos, e información cualitativa sobre los analitos que salen del capilar.[25]

La figura 26.27 muestra el fundamento de una *detección indirecta*,[26] que se aplica a fluorescencia, absorbancia, amperometría, conductividad y otras formas de detección. Se añade al electrolito de fondo una sustancia que da una señal de fondo constante. En la banda del analito las moléculas del analito desplazan a la sustancia cromófora, de modo que la señal del detector disminuye cuando pasa analito. La figura 26.28 muestra una impresionante separación de los isótopos de Cl^-, mediante detección indirecta en presencia de cromato que absorbe en el ultravioleta. La electroneutralidad exige que la banda del analito que contiene Cl^- debe tener una concentración menor de CrO_4^{2-} que la que se encuentra en el electrolito de fondo. Al disminuir la concentración de iones CrO_4^{2-}, que

Límites de detección aproximados en una detección indirecta en electroforesis:

Absorción ultravioleta	1 μM–100 μM
Fluorescencia	1 nM–1 μM
Quimiluminiscencia	1 nM–10 nM
Conductividad	10 nM–100 μM
Amperometría	10 pM–10 μM
Espectrometría de masas	1 nM–10 nM

FUENTE: En su mayor parte, de C. VOGT y G. L. KLUNDER, «Separation of Metal Ions by Capillary Electrophoresis—Diversity, Advantages, and Drawbacks of Detection Methods», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **2001**, *370*, 316.

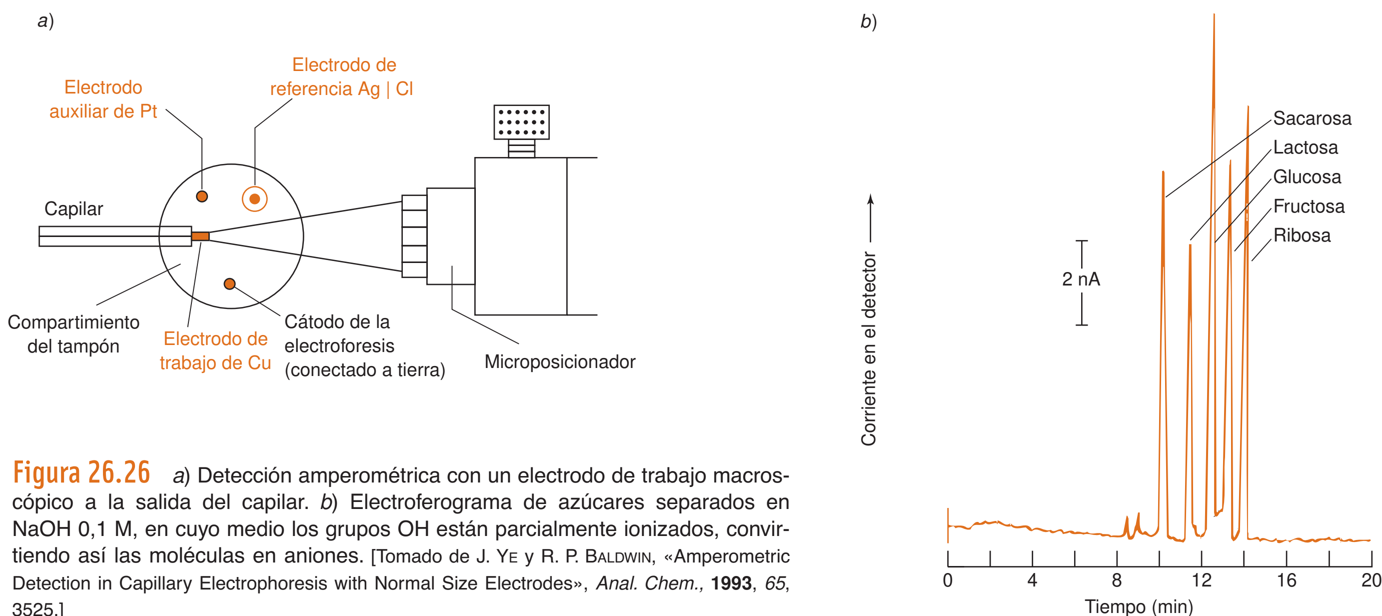


Figura 26.26 *a*) Detección amperométrica con un electrodo de trabajo macroscópico a la salida del capilar. *b*) Electroferograma de azúcares separados en NaOH 0,1 M, en cuyo medio los grupos OH están parcialmente ionizados, convirtiendo así las moléculas en aniones. [Tomado de J. YE y R. P. BALDWIN, «Amperometric Detection in Capillary Electrophoresis with Normal Size Electrodes», *Anal. Chem.*, **1993**, *65*, 3525.]

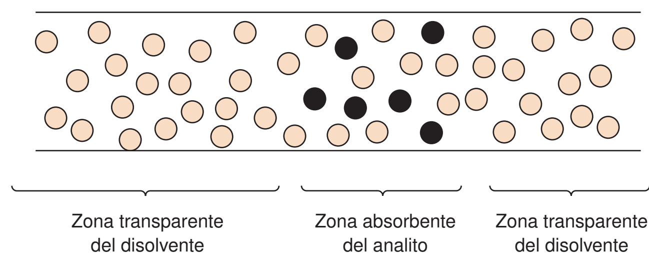


Figura 26.27 Fundamento de la detección indirecta. Cuando el analito emerge del capilar, la señal del electrolito de fondo disminuye.

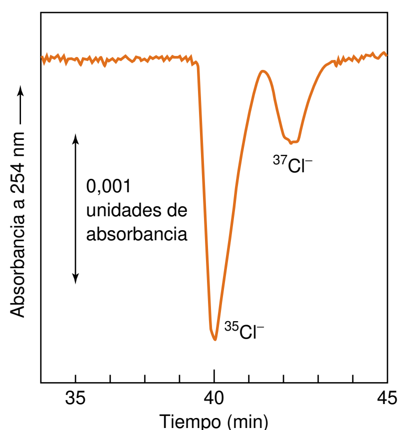


Figura 26.28 Separación de los isótopos naturales de Cl^- en una muestra 0,56 mM por electroforesis capilar, con detección espectrofotométrica indirecta a 254 nm. El electrolito de fondo contiene CrO_4^{2-} 5 mM, que absorbe a 254 nm, y tampón borato 2 mM, de pH 9,2. El capilar tenía un diámetro de 75 μm, una longitud total de 47 cm (longitud al detector = 40 cm), y se aplicó un voltaje de 20 kV. La diferencia de movilidad electroforética de $^{35}Cl^-$ y $^{37}Cl^-$ es sólo de 0,12%. Se ajustaron las condiciones de modo que el flujo electroosmótico del disolvente fuera casi igual y opuesto al flujo electroforético. La velocidad neta resultante, próxima a cero, permitió un tiempo máximo necesario para separar los dos isótopos dadas sus pequeñas diferencias de velocidad en la electroforesis. [Tomado de C. A. Lucy y T. L. McDonald, «Separation of Chloride Isotopes by Capillary Electrophoresis Based on the Isotope Effect on Ion Mobility», *Anal. Chem.,* **1995**, *67*, 1074.]

absorben la radiación ultravioleta, aparece un pico cuando llega Cl^- al detector. Los aniones benzoato y ftalato son también útiles para este fin. Los límites de detección en electroforesis capilar, por lo general, son alrededor de un orden de magnitud mayores que los límites de detección en cromatografía de iones, pero uno o dos órdenes de magnitud menores que los límites de detección en electrodos selectivos de iones.

La figura 26.29 muestra cómo se puede usar la *preconcentración* para mejorar el límite de detección en electroforesis. En la entrada del capilar, se coloca una membrana polimérica recubierta con una fase estacionaria, semejante a las que se usan en cromatografía, como la C_{18}. Se pasa un gran volumen de muestra (10-800 μL de muestra), por ejemplo de un fluido fisiológico, a través de la membrana, aplicando presión. La membrana adsorbe analitos del fluido, y a continuación se lava, pasando tampón para eliminar todo lo que no está fuertemente adsorbido. Después, como se ve en la figura 26.29a, se eluyen los analitos de la membrana usando un pequeño volumen de disolvente orgánico. El analito pasa así a la disolución orgánica, que tiene una conductividad eléctrica baja. Cuando se aplica un voltaje al capilar (figura 26.29b), el campo eléctrico es mucho mayor en la disolución orgánica que en la disolución acuosa del electrolito que le rodea. El ele-

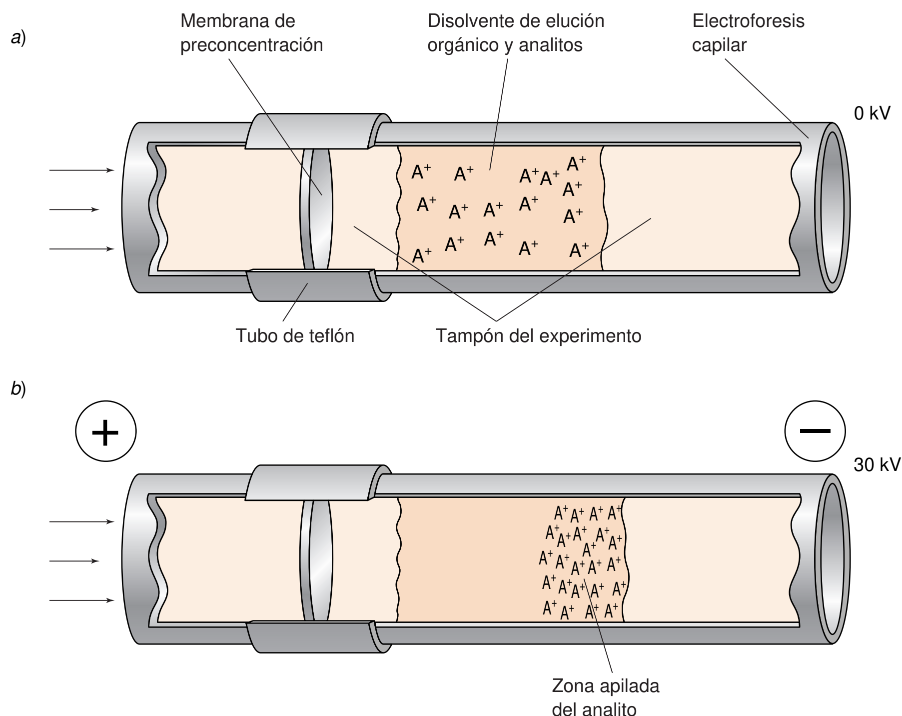


Figura 26.29 Membrana de preconcentración para electroforesis capilar, que puede mejorar el límite de detección en un factor > 1000. [Tomado de Q. Yang, A. J. Tomlinson y S. Naylor, «Membrane Concentration CE», *Anal. Chem.,* **1999**, *71*, 183A.]

vado campo eléctrico *apila* los iones del analito en la interfaz (figura 26.22), formando una banda estrecha de gran concentración. Mediante la preconcentración se pueden detectar por absorción en el UV analitos por debajo de 1 ng/mL.

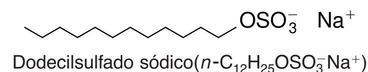
Cromatografía electrocinética en fase micelar

El tipo de electroforesis que se ha descrito hasta ahora se llama **electroforesis capilar de zona**. La separación se basa en las diferencias de movilidad electroforética. Si la pared del capilar es negativa, el flujo electroosmótico se dirige al cátodo (figura 26.17), y el orden de elución es cationes antes que las moléculas neutras, y éstas antes que los aniones. Si se invierte la carga de la pared del capilar recubriéndola con un tensioactivo catiónico (figura 26.21) y se invierte la polaridad del instrumento, el orden de elución es aniones antes que moléculas neutras, y éstas antes que cationes. Ninguno de estos esquemas separa las moléculas neutras.

Orden normal de elución en electroforesis capilar de zona:

1. Cationes (primero, los de máxima movilidad).
2. Todas las moléculas neutras (sin separación entre ellas).
3. Aniones (los últimos, los de mayor movilidad).

La **cromatografía electrocinética en fase micelar** separa moléculas neutras y iones. Ilustramos un caso en el que el tensioactivo aniónico dodecilsulfato sódico está presente por encima de su *concentración micelar crítica*, de modo que se forman micelas cargadas negativamente.[27] Como se ve en la figura 26.30, el flujo electroosmótico se dirige a la derecha. La migración electroforética de las micelas cargadas negativamente es hacia la izquierda, pero el movimiento neto se dirige a la derecha, porque domina el flujo electroosmótico.



Dodecilsulfado sódico(n-$C_{12}H_{25}OSO_3^-Na^+$)

Las micelas se comentan en el recuadro 26.1.

En ausencia de micelas, todas las moléculas neutras llegarían al detector a un tiempo t_0. Las micelas inyectadas con la muestra llegan al detector en un tiempo t_{mc}, que es mayor que t_0, porque las micelas migran a contracorriente. Si una molécula neutra alcanza el equilibrio entre la disolución libre y el interior de las micelas, su tiempo de migración aumenta, porque migra en parte a la velocidad menor que tiene la micela. En este caso las moléculas neutras llegan al detector a un tiempo entre t_0 y t_{mc}. *Cuanto más tiempo pasa la molécula dentro de la micela, mayor es su tiempo de migración.* Los tiempos de migración de los cationes y de los aniones también están afectados por las micelas, debido a la distribución de los iones entre la disolución y las micelas, y a su interacción electrostática con éstas.

Separación de moléculas neutras mediante cromatografía electrocinética micelar:

Cuanto más tiempo pasa la molécula dentro de la micela mayor es su tiempo de migración.

La cromatografía electrocinética en fase micelar es una forma de cromatografía, porque las micelas se comportan como una fase pseudoestacionaria. La separación de las moléculas neutras se basa en el reparto entre la disolución y la fase «estacionaria». El término de transferencia de masa Cu_x de la ecuación de van Deemter ya no es cero, pero la transferencia de masa dentro de las micelas es bastante rápida, y el ensanchamiento de banda reducido.

Es extraordinario el número de variables que afectan a la cromatografía electrocinética micelar. Se pueden añadir tensioactivos aniónicos, catiónicos, híbridos o neutros para cambiar los coeficientes de reparto de los analitos. (Los tensioactivos catiónicos también modifican la carga de la pared y la dirección del flujo electroosmótico.) Para aumentar la solubilidad de los analitos orgánicos y cambiar el coeficiente de partición entre la disolución y las micelas, se pueden añadir disolventes como acetonitrilo y *N*-metilformamida.[28,29] Se pueden añadir también ciclodextrinas (recuadro 24.1), que poseen una cavidad ópticamente activa en la cual se adaptan moléculas pequeñas, para separar isómeros

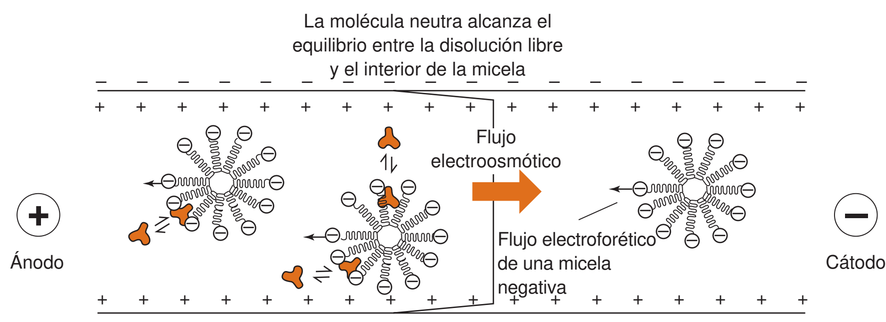


Figura 26.30 Las micelas de dodecilsulfato sódico cargadas negativamente migran contracorriente, en contra del flujo electroosmótico. Las moléculas neutras (en color) están en equilibrio dinámico entre la disolución libre y el interior de la micela. Cuanto más tiempo pasa una molécula neutra dentro de la micela, más se retrasa en relación con el flujo electroosmótico.

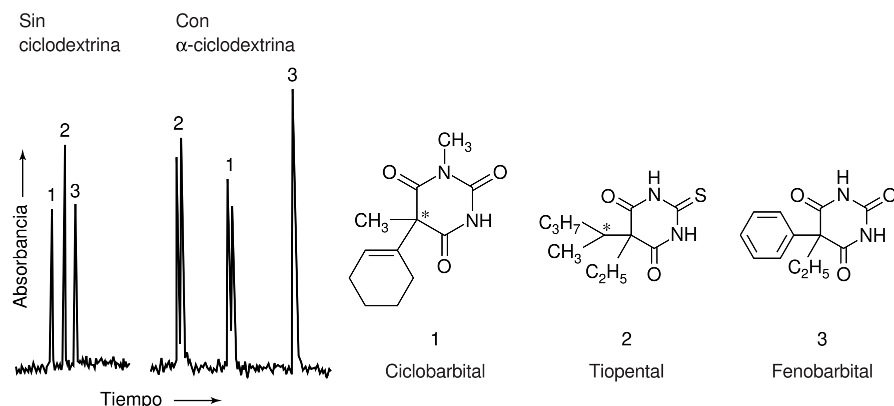


Figura 26.31 Separación de enantiómeros de barbiturato por cromatografía capilar electrocinética micelar. La separación en tampón borato 20 mM a pH 9,6 produce un pico de cada compuesto. Cuando se añade α-ciclodextrina 10 mM (recuadro 24.1), se resuelven los enantiómeros de los compuestos 1 y 2, y cambian todos los tiempos de migración. Los asteriscos en las estructuras indican los centros quirales. El compuesto 3 no es ópticamente activo. [Tomado de S. CONRADI, C. VOGT y E. ROHDE, «Separation of Enantiomeric Barbiturates by Capillary Electrophoresis Using a Cyclodextrin-Containing Run Buffer», *J. Chem. Ed.,* **1997**, *74*, 1122.]

ópticos (enantiómeros), que pasan diferente parte del tiempo asociados con las ciclodextrinas (figura 26.31).[30]

La figura 26.32 muestra un método para apilar moléculas neutras y mejorar así el límite de detección.[31] El electrolito de fondo consta de micelas aniónicas, que se obtienen con colato sódico 80 mM en tampón de tetraborato 10 mM, más 10 % de etanol a pH 9,0. La muestra contiene analitos neutros de esteroide en NaCl 0,25 M, más tampón fosfato 0,25 mM. Una fuerte corriente electroosmótica arrastra todo el líquido del interior del capilar de izquierda a derecha. Las micelas aniónicas migran hacia la izquierda por electroforesis, pero su desplazamiento neto es hacia la derecha. La fuerza iónica es máxima en la zona de muestra, de manera que el campo eléctrico es menor en la zona de muestra que en el electrolito de fondo. La migración electroforética de las micelas es más rápida en el electrolito de fondo que en la zona de muestra. Cuando las micelas llegan al campo menos

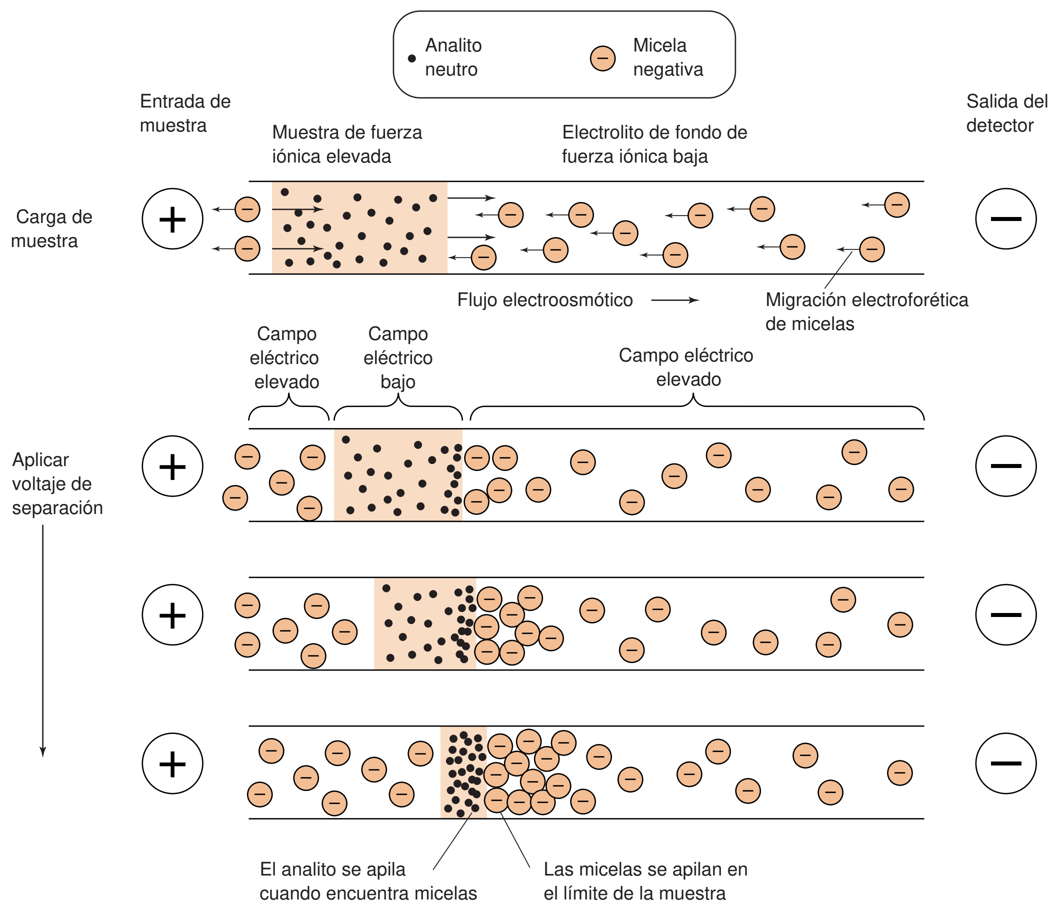


Figura 26.32 Apilamiento de un analito neutro en cromatografía electrocinética micelar. [Adaptado de J. PALMER, N. J. MUNRO y J. P. LANDERS, «A Universal Concept for Stacking Neutral Analytes in Micellar Capillary Electrophoresis», *Anal. Chem.,* **1999**, *71*, 1679.]

intenso que hay en la zona de muestra, se ralentizan, y se *apilan* en la interfaz. A su vez el analito se disuelve en las micelas muy concentradas que hay en la interfaz, y también se apilan. Los aniones Cl^- que hay en la zona de muestra tienen una movilidad electroforética mayor que la de las micelas, y en algunos casos migran saliéndose de la zona de muestra. Cuando la fuerza iónica de la zona de muestra disminuye igualándose a la del electrolito de fondo, cesa el apilamiento, y sigue un proceso de separación normal.

El límite de detección del experimento que se ilustra en la figura 26.32 mejora mucho, porque se puede inyectar una mayor zona de muestra, y los analitos se enfocan en una banda estrecha antes de su separación. La clave del apilamiento es que la muestra tenga una fuerza iónica *mayor* que la del electrolito de fondo. Esta condición es contraria a la condición que normalmente se busca en electroforesis capilar. Un procedimiento más complicado, llamado *barrido* (*sweeping*), es capaz de concentrar analitos en un factor de 10^6 en cromatografía electrocinética micelar.[32]

Una gran parte de las separaciones electroforéticas se pueden realizar tanto por electroforesis capilar de zona, como por cromatografía electrocinética micelar. En la tabla 26.6 se esbozan algunos procedimientos para llevar a cabo separaciones de interés.

La **electrocromatografía capilar** difiere de la cromatografía capilar electrocinética micelar en que usa una verdadera fase estacionaria.[33] Se llena el capilar con partículas de fase estacionaria (normalmente sílice-C_{18} de 1,5-5 μm de tamaño de partícula), y el disolvente se hace pasar por electroósmosis. La electrocromatografía capilar proporciona alrededor del doble de platos que HPLC, para el mismo tamaño de partícula y la misma longi-

Términos que inducen a confusión:

Cromatografía electrocinética micelar: electroforesis con micelas, que actúan como fase pseudoestacionaria en la disolución

Electrocromatografía capilar: similar a HPLC ordinaria, excepto que la fase móvil se mueve mediante electroósmosis, en vez de mediante presión.

Tabla 26.6 Elaboración de un método por electroforesis

Experimento inicial
- Analito catiónico (CZE): Fosfato 25 mM, pH 2,5
- Analito aniónico (CZE): Borato 25 mM, pH 9,3
- Analito neutro (MEKC): Borato 25 mM + dodecilsulfato sódico 25 mM, pH 9,3
  - Si se observan picos, continuar con la optimización.
  - Si no se observan picos, usar una detección de mayor sensibilidad o concentrar la muestra. Si la muestra tiene una alta concentración salina, eliminar la sal.

Optimización de CZE
- Si el número de picos no es el correcto, o si la forma de los picos es irregular, o si la resolución no es suficiente:
  - Optimizar el pH.
  - Aumentar la concentración del tampón en incrementos de 25 mM.
  - Cambiar el ion del tampón.
  - Para picos que muestran colas, añadir un modificador como la hidroximetilcelulosa, o usar un capilar recubierto.
- Si el número de picos, la forma de los picos y la resolución son aceptables:
  - Optimizar la inyección, la longitud del capilar, el diámetro del capilar, el voltaje y la temperatura.

Optimización de MEKC
- Si el número de picos no es correcto, o si la forma de los picos es irregular, o si la resolución no es suficiente:
  - Aumentar la concentración de dodecilsulfato sódico de 25 mM a 100 mM en incrementos de 25 mM o disminuir el pH a 7 u 8,
  - Si el electroferograma sigue sin ser aceptable, añadir un 5-30% v de un disolvente orgánico como el acetonitrilo.
- Si el número de picos, la forma de los picos y la resolución son aceptables:
  - Optimizar la inyección, la longitud del capilar, el diámetro del capilar, el voltaje y la temperatura.

CZE: electroforesis capilar de zona; MEKC: cromatografía electrocinética capilar.

FUENTE: Adaptado de Hewlett-Packard, «Capillaries, Reagents, and Supplies for CE and CEC» (1997). Véase también la nota 11 y K. D. Altria, «Capillary Electrophoresis Without Method Development—Using Generic Operating Methods», *LC-GC* **2000**, *18*, 33; J. Chapman and F.-T. A. Chen, «Implementing a Generic Method Development Strategy for Enantiomer Analysis», *LC-GC* **2001**, *19*, 427.

tud de columna. No se usa presión para mover la fase líquida, de manera que no existe una caída de presión asociada a las partículas pequeñas. En la introducción de este capítulo se muestra una electrocromatografía capilar con fase estacionaria de estructura continua de silicato, en lugar de partículas discretas.

Electroforesis capilar en gel

La **electroforesis capilar en gel** es una variante de la electroforesis en gel, que ha sido un instrumento primario en bioquímica durante cuatro décadas. Los geles de polímeros, usados para separar macromoléculas según su tamaño, han sido habitualmente geles químicos, que tenían enlaces químicos entre las cadenas (figura 26.33a). Los geles químicos son difíciles de desalojar de los capilares cuando se presenta un problema, a diferencia de los geles físicos (figura 26.33b), que son polímeros lineales, simplemente enredados unos con otros, y que son comunes en la actualidad. Los geles físicos se pueden extraer y volver a cargar para regenerar un nuevo capilar en cada separación.

Las macromoléculas se separan a través de un gel por *cribado*, debido a que las moléculas más pequeñas migran más rápidas que las moléculas grandes a través de una red de polímeros entrelazados. La lámina en color 28 muestra parte de la secuencia del ácido desoxirribonucleico (DNA), en la cual una mezcla de fragmentos marcados (fluorescentes), que contienen hasta 400 nucleótidos, se ha separado en un capilar que contenía un 6% de poliacrilamida (figura 26.10, sin entrecruzamientos). El DNA de 30 nucleótidos tuvo un tiempo de migración de 9 minutos, y el DNA de 400 nucleótidos necesitó 34 minutos. El nucleótido terminal de cada fragmento estaba marcado con uno o dos marcadores fluorescentes, cada uno de los cuales se detectó por fluorescencia a dos longitudes de onda. La combinación de dos marcadores y dos longitudes de onda permite una asignación única a cada uno de los cuatro posibles nucleótidos.[34]

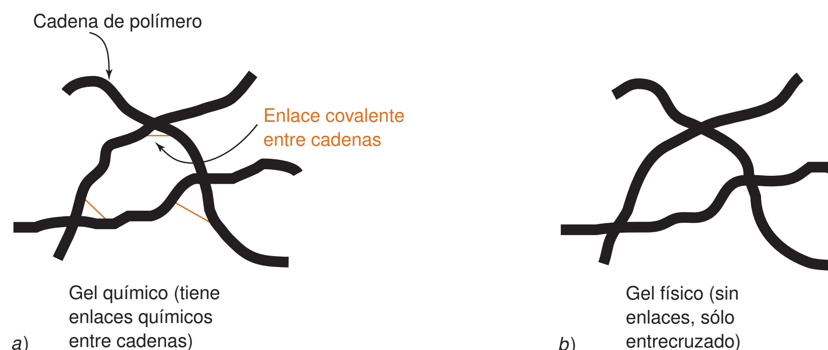


Figura 26.33 *a*) Gel químico con enlaces covalentes cruzados entre diferentes cadenas de polímeros. *b*) Gel físico, no entrelazado químicamente, pero que tiene propiedades semejantes por entrecruzamiento físico de polímeros.

Laboratorio en un chip

Una de las áreas más estimulantes y de mayor desarrollo en la Química analítica es la de «laboratorio en un chip».[35] Se pueden mover líquidos de una manera muy controlada por electroósmosis, a través de canales de tamaño micrométrico grabados en láminas de vidrio o de plástico, que en la actualidad tienen un tamaño como el de un portamuestra de microscopio. Las reacciones químicas se pueden llevar a cabo moviendo picolitros de fluido desde diferentes depósitos, mezclándolos, y sometiendo los productos a análisis químico en el chip, con una diversidad de detectores (lámina en color 29).[36] Frecuentemente, una parte integrante de todo ese proceso es una separación electroforética de los productos formados.

A título de ejemplo, la figura 26.34 muestra un chip diseñado para replicar tan sólo 15 moléculas de DNA, por la reacción en cadena de la polimerasa, con objeto de separar y caracterizar después los productos. Se coloca una muestra de 5 μL de DNA en el depósito 3, junto con un suministro de trifosfato de desoxinucleótido (los componentes básicos del DNA), cebadores (pequeños trozos de DNA que corresponden a trozos del DNA que se quiere replicar) y una polimerasa (un enzima que sintetiza DNA). El depósito 3 se somete a 25 ciclos de calentamiento durante 20 minutos. El número de moléculas de DNA se duplica en cada ciclo. Se aplica un voltaje entre los puntos 3 y 4, de tal forma que se llena el canal con disolución de DNA por electroósmosis. Para concentrar el DNA en el canal

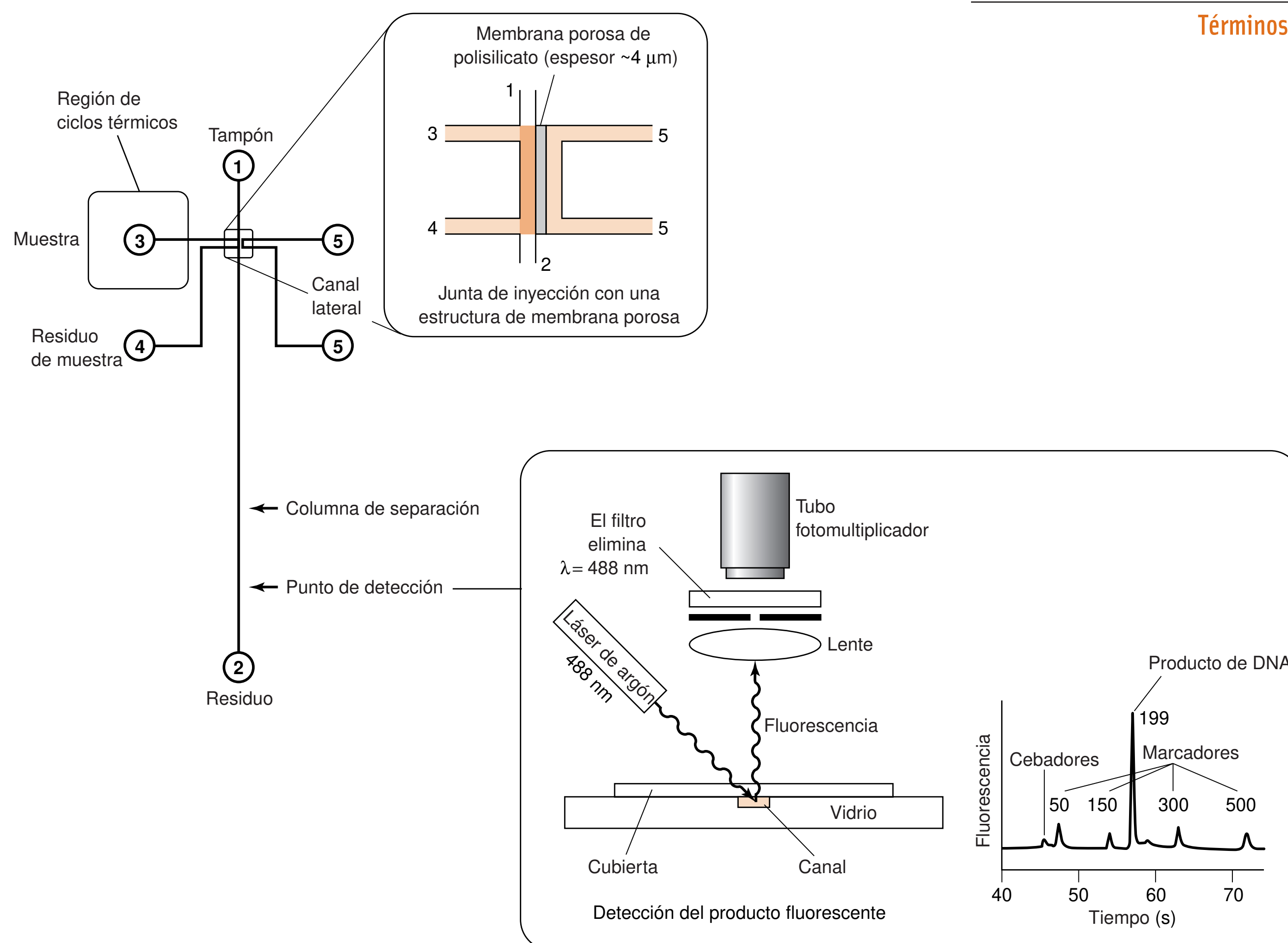


Figura 26.34 Dispositivo de microcanales para replicación y análisis de DNA. Los canales tienen una profundidad de 7–10 μm y una anchura de 40–10 μm. [Tomado de J. Khandurina, T. E. McKnight, S. C. Jacobson, L. C. Waters, R. S. Foot y J. M. Ramsey, «Integrated System for Rapid-PCR-Based DNA Analysis in Microfluidic Devices», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 2995.]

entre los puntos 1 y 2, se aplica un voltaje para desplazar el líquido desde el punto 3 al 5. Las moléculas pequeñas y el agua pueden pasar a través de la membrana porosa entre el canal 1-2 y el canal 5-5. El DNA es demasiado grande para pasar a través de los poros y se concentra en el canal 1-2. A continuación, se analiza el DNA por electroforesis capilar en gel aplicando un voltaje entre los puntos 1 y 2, con detección de fluorescencia inducida por láser en las proximidades del punto 2. En la figura 26.34 se muestra un electroferograma, donde se puede ver un producto predominante con 199 pares de bases.

Términos importantes

Agua desionizada
Apilamiento
Coeficiente de selectividad
Cromatografía con supresión iónica
Cromatografía de afinidad
Cromatografía de exclusión molecular
Cromatografía de intercambio iónico
Cromatografía de pares iónicos
Cromatografía electrocinética en fase micelar
Cromatografía iónica
Detección indirecta
Electrocromatografía capilar
Electroforesis
Electroforesis capilar
Electroforesis capilar de zona
Electroforesis capilar en gel
Electroósmosis
Elución en gradiente
Entrecruzado
Equilibrio Donnan
Filtración por gel
Gel
Intercambiador aniónico
Intercambiador catiónico
Inyección electrocinética
Inyección hidrodinámica
Micela
Movilidad
Polímero de imprenta molecular
Preconcentración
Resina
Tensioactivo
Volumen vacío

Resumen

La cromatografía de intercambio iónico emplea resinas y geles con grupos cargados, unidos por enlace covalente, que atraen contraiones de la disolución (y excluyen iones que tienen la misma carga que la resina). Las resinas de poliestireno son útiles para iones pequeños. Al aumentar el entrecruzado de la resina aumenta la capacidad, selectividad y el tiempo necesario para aumentar el equilibrio. Los geles de intercambio iónico basados en celulosa y dextrano tienen tamaños de poro grandes y bajas densidades de carga, y son adecuados para separar macromoléculas. Ciertos sólidos inorgánicos tienen propiedades de intercambio iónico, y son útiles si se trabaja a temperaturas extremas y bajo radiación. Los intercambiadores iónicos operan por el principio de acción de masas, utilizándose frecuentemente un gradiente de fuerza iónica para efectuar una separación.

En cromatografía con supresión iónica, una columna de separación separa los iones de interés, y otra columna de supresión convierte el eluyente en una forma no iónica, de modo que se pueden detectar los analitos por su conductividad. También se puede aplicar una cromatografía de iones sin supresión, usando una columna de intercambio iónico y un eluyente de baja concentración. Si el eluyente absorbe luz, un método conveniente y sensible es la detección espectofotométrica indirecta. La cromatografía de pares iónicos utiliza un tensioactivo iónico en el eluyente, para convertir una columna de fase inversa en un intercambiador iónico.

La cromatografía de exclusión molecular se basa en la dificultad que tienen las moléculas grandes en penetrar en los poros de la fase estacionaria. Las moléculas pequeñas entran en estos espacios y, por tanto, presentan tiempos de elución mayores que el de las moléculas grandes. La exclusión molecular se usa en separación basadas en el tamaño, y para determinar masas moleculares de macromoléculas. En cromatografía de afinidad, la fase estacionaria retiene un tipo particular de soluto de una mezcla compleja. Después que han sido eluidos los demás componentes, se libera la especie que interesa mediante un cambio de las condiciones de trabajo.

En electroforesis capilar de zona, los iones se separan gracias a sus diferencias de movilidad al aplicar un campo eléctrico fuerte entre los extremos de un tubo capilar de sílice. Cuanto mayor es la carga y más pequeño el radio hidrodinámico, mayor es la movilidad electroforética. Normalmente la pared del capilar es negativa, y la disolución se mueve del ánodo al cátodo por electroósmosis de los cationes que forman la doble capa eléctrica. Los cationes de la disolución llegan primero seguidos de las especies neutras y, finalmente, por los aniones (si la electroósmosis es más fuerte que la electroforesis). La movilidad aparente es la suma de la movilidad electroforética y la movilidad electroosmótica (que es la misma para todas las especies). La dispersión (ensanchamiento) de zona se debe principalmente a la difusión longitudinal y a la longitud finita de la muestra inyectada. La acumulación de iones en el capilar se produce cuando la muestra tiene una conductividad baja. El flujo electroosmótico se reduce a pH bajos, porque los grupos superficiales Si—O$^-$ están protonados. Los grupos Si—O$^-$ se pueden enmascarar con cationes de poliamina, y la carga de las paredes se puede invertir con tensioactivos catiónicos que forman una bicapa a lo largo de las paredes. Los recubrimientos covalentes reducen la electroósmosis y la absorción en las paredes. La inyección hidrodinámica de muestra utiliza presión o sifonado; la inyección electrocinética utiliza un campo eléctrico. La detección en el ultravioleta a bajas longitudes de onda es una forma frecuente de detección. La cromatografía electroforética micelar usa micelas como fase pseudoestacionaria para separar moléculas neutras y iones, que pueden concentrarse por apilamiento. La electrocromatografía capilar es esencialmente igual a HPLC, pero la fase móvil está impulsada por electroósmosis en lugar de por presión. La electroforesis capilar en gel utiliza geles químicos o físicos para separar macromoléculas por cribado. A diferencia de la cromatografía de exclusión molecular, las moléculas pequeñas se mueven más rápidamente en electroforesis en gel. El «laboratorio en un chip» utiliza corrientes del líquido, controladas por eletroósmosis, en chips de vidrio o de plástico, fabricados litográficamente, donde se llevan a cabo reacciones químicas y análisis químicos.

Ejercicios

26.A. El sulfato de vanadilo comercial ($VOSO_4$) está contaminado con H_2SO_4 (MF 98,08) y H_2O. Se preparó una disolución disolviendo 0,244 7 g de $VOSO_4$ impuro en 50,0 mL de agua. El análisis espectrofotométrico indicó que la concentración del ion azul VO^{2+} era 0,024 3 M. Se pasó una muestra de 5,00 mL a través de una columna de intercambio catiónico cargado con H^+. Cuando se fijó a la columna el VO^{2+} contenido en una muestra de 5,00 mL, el H^+ liberado consumió 13,03 mL de NaOH 0,022 74 M en su valoración. Hallar el porcentaje de cada componente ($VOSO_4$, H_2SO_4 y H_2O) en el sulfato de vanadilo.

26.B. Se eluyó azul de dextrano 2000 por filtración por gel con un volumen de 36,4 mL a partir de una columna de Sefadex G-50 2,0 × 40 cm (diámetro por longitud) (de un intervalo de fraccionamiento de masa molecular 1500 a 30 000).

a) ¿A qué volumen de retención se puede esperar que salga la hemoglobina (masa molecular 64 000)?

b) ¿A qué volumen se puede esperar que salga ^{22}NaCl?

c) ¿Cuál sería el volumen de retención de una molécula con K_m = 0,65?

26.C. Considerar un análisis por electroforesis capilar, realizado a pH próximo a 9, en el cual el flujo electroosmótico es mayor que el electroforético.

a) Dibujar el capilar y mostrar la localización del ánodo, cátodo, inyector y detector. Indicar la dirección del flujo electroosmótico y la dirección del flujo electroforético de un catión y de un anión. Señalar la dirección neta del flujo.

b) Usando la tabla 15.1, explicar por qué el Cl^- tiene un tiempo de migración menor que el I^-. Predecir si el Br^- tendrá un tiempo de migración menor que el de Cl^-, o mayor que el de I^-.

c) Dar una explicación física de por qué la movilidad del I^- es mayor que la del Cl^-.

Problemas

Intercambio iónico y cromatografía iónica

26.1. Explicar la finalidad de las columnas de separación y de supresión en la cromatografía con supresión iónica. ¿Por qué en cromatografía catiónica el supresor contiene resina de intercambio aniónico?

26.2. Indicar los efectos de aumentar el entrecruzado en las columnas de intercambio iónico.

26.3. ¿Qué es el agua desionizada? ¿Qué clase de impurezas se eliminan en la desionización?

26.4. La capacidad de intercambio de una resina de intercambio iónico se puede definir como el número de moles de puntos cargados por gramo de resina seca. Explicar cómo se puede medir la capacidad de intercambio de una resina de intercambio aniónico, usando una disolución estándar de NaOH, HCl, o cualquier otro reactivo que se desee.

26.5. Considerar una proteína con una carga neta negativa fuertemente absorbida en un gel de intercambio aniónico a pH 8.
a) ¿Qué gradiente de pH habría de tener el eluyente (desde pH 8 a un pH más bajo) para que fuera útil para eluir a la proteína? Suponer que la fuerza iónica del eluyente se mantiene constante.
b) ¿Qué gradiente de fuerza iónica (a pH constante) sería útil para eluir la proteína?

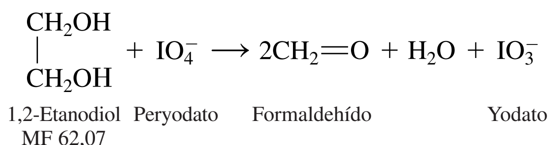
26.6. ¿Qué significa la indicación «malla de 200/400» en un frasco de fase estacionaria de cromatografía? ¿Cuál es el intervalo de tamaño de tales partículas? (Ver la tabla 28.2.) ¿Qué partículas son menores, las de malla 100/200 o de malla 200/400?

26.7. Proponer un esquema para separar por cromatografía de intercambio iónico trimetilamina, dimetilamina, metilamina y amoniaco.

26.8. Suponer una resina de intercambio iónico (R^-Na^+) sumergida en una disolución de NaCl. Sea la concentración de R^- en la resina 3,0 M.
a) ¿Cuál será la relación $[Cl^-]_o/[Cl^-]_i$ si $[Cl^-]_o$ es 0,10 M ?
b) ¿Cuál será la relación $[Cl^-]_o/[Cl^-]_i$ si $[Cl^-]_o$ es 1,0 M ?
c) ¿Aumentará o disminuirá la fracción de electrolito dentro de la resina a medida que aumente la concentración de fuera?

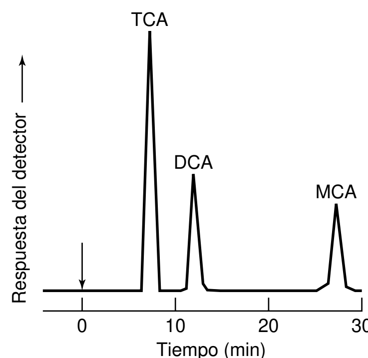
26.9. *Balance de materia*. Si se quiere determinar todos los aniones y cationes que hay en una muestra desconocida, una prueba razonable de la validez de los resultados es comprobar si la carga positiva total es igual a la carga negativa total. Las concentraciones de aniones y cationes en el agua del estanque de la figura 26.5 vienen expresadas en μg/mL. Calcular el total de carga positiva y negativa (moles/L) para enjuiciar la calidad del análisis. ¿Qué se puede concluir de este análisis?

26.10. Los compuestos con las agrupaciones $-\overset{\text{OH}}{\overset{|}{C}}-\overset{\text{OH}}{\overset{|}{C}}-$ o $-\overset{\text{OH}}{\overset{|}{C}}-\overset{\text{NH}_2}{\overset{|}{C}}-$ se pueden analizar por rotura con peryodato. Un mol de 1,2-etanodiol consume un mol de peryodato



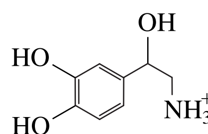
Para analizar 1,2- etanodiol, se oxida con un exceso de IO_4^- y a continuación la disolución resultante se pasa a través de una columna de intercambio aniónico, que fija tanto el IO_4^- como el IO_3^-. Después, se libera de la resina, selectiva y cuantitativamente, el IO_3^-, por elución con NH_4Cl. Se mide la absorbancia del eluato a 332 nm (ε = 900 $M^{-1}\,cm^{-1}$) y de este modo se halla la cantidad de IO_3^- producido en la reacción. En un análisis se disolvieron 0,213 9 g de 1,2-etanodiol acuoso en 10,00 mL. Luego se trató 1,00 mL de esta disolución con 3 mL de KIO_4 0,15 M, y se realizó la separación del IO_3^- del IIO_4^- que no había reaccionado por intercambio iónico. El eluato (diluido a 250,0 mL) dio A_{232} = 0,521 en una cubeta de 1,000 cm, y un blanco dio A_{232} = 0,049. Hallar el porcentaje en peso del 1,2-etanodiol en la muestra original.

26.11. En cromatografía de exclusión iónica los iones se separan de los no electrolitos mediante una columna de intercambio iónico. Los no electrolitos penetran en la fase estacionaria, mientras que la mitad de los iones se ven repelidos por las cargas fijas. Dado que los electrolitos tienen acceso a menos volumen de la columna, se eluyen antes que los no electrolitos. El cromatograma de abajo muestra la separación de los ácidos tricloroacético (TCA, pK_a = 0,66), dicloacético (DCA, 1,30) y monocloroacético (MCA, 2,86), cuando se los hace pasar a través de una resina de intercambio catiónico, y se eluye con HCl 0,01 M. Explicar por qué se separan los tres ácidos, y por qué se eluyen en el orden que lo hacen.

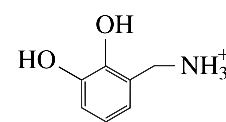


Separación de ácidos en una columna de intercambio catiónico. [Tomado de V. T. TURKELSON y M. RICHARDS, «Separation of the Citric Acid Cycle Acids by Liquid Chromatography», *Anal. Chem.* **1978**, *50*, 1420.]

26.12. La norepinefrina (EN) presente en orina humana se puede analizar por cromatografía de pares iónicos usando una fase estacionaria de octadecilsilano y octilsulfato sódico como aditivo de la fase móvil. Se usa detección electroquímica (oxidación a 0,65 voltios frente a Ag | AgCl), con 2,3-dihidroxibencilamina (DHBA) como estándar interno.



Catión de norepirefrina (NE)



Catión de 2,3-hidroxibencilamina (DHBA)



Octilsulfato de sodio

a) Explicar el mecanismo físico de cómo funciona la separación por pares iónicos.

b) Una muestra de orina que contenía una cantidad desconocida de NE y una concentración añadida fija de DHBA dio una relación de alturas de pico en el detector NE/DHBA = 0,298. A continuación se hicieron adiciones estándar de NE con los siguientes resultados:

Concentración añadida de NE (ng/mL)	Relación de alturas de pico NE/DHBA
12	0,414
24	0,554
36	0,664
48	0,792

Usando el tratamiento gráfico que aparece en la figura 5.6, hallar la concentración original de NE en la muestra.

26.13. Se estudió la descomposición del ditionito ($S_2O_4^{2-}$ por cromatografía de intercambio aniónico, con una columna que se eluyó con 1,3,6-naftalentrisulfonato sódico 20 mM en un 12 % v de H_2O/10% v de CH_3CN con detección en el ultravioleta a 280 nm. Una disolución de ditionito sódico guardado durante 34 días en ausencia de aire dio 5 picos, que se identificaron como SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$ y $S_2O_5^{2-}$. Todos los picos dieron una absorbacia *negativa*. Explicar por qué.

Cromatografía de exclusión molecular y de afinidad

26.14. ***a)*** ¿Cómo se puede usar la cromatografía de exclusión molecular para medir la masa molecular de una proteína?

b) ¿Qué tamaño de poro de la figura 26.11 es el más adecuado para la separación cromatográfica de moléculas con una masa molecular próximo a 100 000?

26.15. Una columna de filtración por gel tiene un radio (r) de 0,80 cm y una longitud (l) de 20,0 cm.

a) Calcular el volumen (V_t) de la columna, que es igual a $\pi r^2 l$.

b) El volumen vacío (V_0) fue de 18,1 mL, y un soluto se eluyó con 27,4 mL. Hallar la K_m del soluto.

26.16. Se separan por cromatografía de exclusión molecular utilizando Bio-Gel P-300 los compuestos ferritina (masa molecular = 440 000), tranferrina (masa molecular = 80 000) y citrato férrico. La columna tenía una longitud de 37 cm y un diámetro de 1,5 cm. Se recogieron fracciones de eluato de 0,65 mL. El máximo de cada uno de los picos se presentó en las siguientes fracciones: ferritina, 22; transferrina, 32; y citrato férrico, 84. (Es decir, el pico de ferritina se presentó a un volumen de elución de 22 × 0,65 = 14,3 mL.) Suponiendo que la ferritina se eluye al volumen vacío, hallar K_m de la tranferrina y del citrato férrico.

26.17. ***a)*** El volumen vacío de la figura 26.11 es el volumen al que se elevan verticalmente las curvas a la izquierda. ¿Cuál es la masa molecular mínimo de las moléculas excluidas de una columna de tamaño de poro de 10 nm?

b) ¿Cuál es la masa molecular de las moléculas eluidas a 6,5 mL de una columna de 10 nm?

26.18. Una columna HPLC de exclusión molecular de resina de poliestireno tiene un diámetro de 7,8 mm y una longitud de 30 cm. Las porciones sólidas de las partículas de gel ocupan un 20% del volumen, los poros un 40% y el volumen entre partículas ocupan el 40% restante.

a) ¿A qué volumen se espera que salgan las moléculas totalmente excluidas?

b) ¿A qué volumen se espera que salgan las moléculas más pequeñas?

c) Una mezcla de glicoles de polietileno de varias masas moleculares se eluye usando entre 23 y 27 mL de eluyente. ¿Qué implica esto sobre el mecanismo de retención de estos solutos en la columna?

26.19. Las sustancias de la tabla de abajo se separaron por cromatografía usando una columna de filtración por gel. Estimar la masa molecular del compuesto desconocido.

Compuesto	V_r (mL)	Masa molecular
Azul de dextrano 2000	17,7	2×10^6
Aldolasa	35,6	158 000
Catalasa	32,3	210 000
Ferritina	28,6	440 000
Tiroglobulina	25,1	669 000
Desconocido	30,3	?

Electroforesis capilar

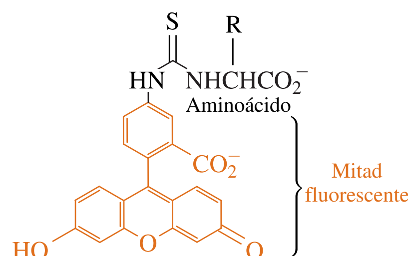
26.20. ¿Qué es la electroósmosis?

26.21. En la tabla siguiente se muestran las velocidades electroosmóticas de disoluciones tamponadas. Para un capilar de sílice pura y otro con grupos aminopropil (sílice—Si—$CH_2CH_2CH_2NH_2$) unidos por enlace covalente con la pared. El signo positivo significa que el flujo va hacia el cátodo. Explicar los signos y los valores relativos de velocidad.

	Velocidad electroosmótica (mm/s) para $E = 4{,}0 \times 10^4$ V/m	
	pH 10	pH 2,5
Sílice pura	+3,1	+0,2
Sílice modificada con grupos aminopropilo	+1,8	−1,3

Datos tomados de K. Emoto, J. M. Harris y M. Van Alstine, "Grafting Poly(ethylene glycol) Epoxide to Amino-Derivatized Quartz: Effect of Temperature and pH on Grafting Density," *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 3751.

26.22. Los derivados fluorescentes de aminoácidos separados por electroforesis capilar tienen tiempos de migración con el siguiente orden: arginina (más rápido) < fenilalanina < asparagina < serina < glicina (más lento). Explicar por qué la arginina tiene el menor tiempo de migración.



26.23. ¿Cuál es la principal fuente de ensanchamiento de zona en electroforesis capilar ideal?

26.24. ***a***) Un canal de electroforesis capilar grabado en una placa de vidrio tiene una sección transversal de 12×50 μm. Si una muestra tiene un volumen de 100 pL, ¿qué longitud tendrá la zona de muestra (en mm)?
b) Si una muestra recorre 24 mm en 8 s hasta llegar al detector, ¿cuál es la desviación estándar de la anchura de banda determinada por la longitud finita de la zona de inyección? (*Pista:* ver la ecuación 23.32.)
c) Si el coeficiente de difusión de un soluto es $1{,}0 \times 10^{-8}$ m²/s, ¿cuál es la contribución difusional (desviación estándar) al ensanchamiento de banda?
d) ¿Qué anchura de banda total se espera en la línea base ($w = 4\sigma$), basada en las repuestas a las dos cuestiones anteriores.

26.25. Indicar tres métodos diferentes para reducir el flujo electroosmótico.

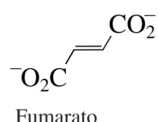
26.26. Explicar por qué se pueden separar las moléculas neutras por cromatografía capilar electrocinética micelar. ¿Por qué es esto una forma de cromatografía?

26.27. ***a***) ¿Qué diferencia de presión se necesita para inyectar una muestra igual a 1,0 % de la longitud de un capilar de 60,0 cm en 4,0 s si el diámetro es 50 μm? Suponer que la viscosidad de la disolución es 0,001 0 kg/(m·s).
b) La presión ejercida por una columna de agua de una altura h es $h \times r \times g$, donde ρ es la densidad del agua y g es la aceleración de la gravedad (9,8 m/s²). ¿A qué altura se debe elevar el vial de la muestra para crear la presión necesaria para cargar la muestra en 4,0 s? ¿Es posible elevar la entrada de esta columan a esa altura? ¿Cómo se podría obtener la presión deseada?

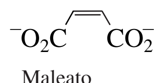
26.28. ***a***) ¿Cuántos moles de analito hay en una disolución 10,0 mM que ocupa un 1,0 % de la longitud de un capilar de 25 μm × 60,0 cm?
b) ¿Qué voltaje se necesita para inyectar estos moles en un capilar en 4,0 s si la muestra tiene una conductividad 10 veces menor que la del electrolito de fondo, $\mu_{ap} = = 3{,}0 \times 10^{-8}$ m²/ (V·s) y la concentración de la muestra es 10,0 μM?

26.29. Medir el número de platos del pico electroforético de la figura 26.14. Usar la fórmula de picos asimétricos para hallar el número de platos del pico cromatográfico.

26.30. ***a***) Una molécula fina y larga tiene un coeficiente de fricción mayor que una molécula corta y gruesa. Predecir si el fumarato tendrá mayor o menor movilidad electroforética que el maleato.



Fumarato



Maleato

b) Se lleva a cabo una electroforesis inyectando la muestra en el extremo positivo y detectando en el negativo. A pH 8,5, los dos aniones tienen una carga de −2. El flujo electroosmótico del terminal positivo al negativo es mayor que el flujo electroforético, con lo que estos dos aniones tienen una migración neta del extremo positivo al negativo del capilar en electroforesis. Basándose en la respuesta dada en ***a***, predecir el orden de elución de estas dos especies.
c) A pH 4,0 los dos aniones tienen una carga próxima a −1, y el flujo electoosmótico es débil. Por consiguiente, la electroforesis se hace inyectando en el extremo negativo y detectando en el positivo. Los aniones migran del extremo negativo al positivo. Predecir el orden de elución.

26.31. ***a***) Una disolución concreta tiene una movilidad electroosmótica de $1{,}3 \times 10^{-8}$ m²/(V·s), a pH 12, en un capilar dado. ¿Qué tiempo tardará un soluto neutro en recorrer 52 cm del inyector al detector, si se aplica 27 kV a lo largo de un capilar de 62 cm de longitud a pH 2? ¿Y a pH 12?
b) Un analito anión tiene una movilidad electroforética de $-1{,}6 \times 10^{-8}$ m²/(V·s). ¿Cuánto tardará en alcanzar el detector a pH 2? ¿Y a pH 12?

26.32. La figura 26.20 muestra la influencia que tiene en la resolución un cambio de voltaje de 28 a 120 kV.
a) ¿Qué relación de tiempos de migración ($t_{120\ kV}/t_{28\ kV}$) se espera entre los dos experimentos? Medir los tiempos de migración del pico 1, y hallar la relación observada.
b) ¿Qué relación se espera entre los platos ($N_{120\ kV}/N_{28\ kV}$) en los dos experimentos?
c) ¿Qué relación se espera entre los anchos de banda ($\sigma_{120\ kV}/\sigma_{28\ kV}$) en los dos experimentos?
d) ¿Cuál es la razón física de que al aumentar el voltaje disminuye la anchura de banda y aumenta la resolución?

26.33. El comportamiento observado del alcohol bencílico ($C_6H_5CH_2OH$) en electroforesis capilar viene dado en la tabla que sigue. Explicar lo que ocurre cuando se aumenta el voltaje.

Campo eléctrico (V/m)	Número de platos
6 400	38 000
12 700	78 000
19 000	96 000
25 500	124 000
31 700	124 000
38 000	96 000

26.34. Medir la anchura del pico de $^{35}Cl^-$ a la semialtura en la figura 26.24 y calcular el número de platos teóricos. El capilar tenía una longitud de 40,0 cm. Hallar la altura de un plato.

26.35. El tiempo de migración del Cl^- en una experiencia de electroforesis capilar de zona es de 17,12 min, y el tiempo de migración del I^- 17,78 min. Usando las movilidades de la tabla 15.1, predecir el tiempo de migración del Br^-. (El valor observado es 19,6 min.)

26.36. *Escalera de cargas de proteínas*. La movilidad electroforética es proporcional a la carga. Si los miembros de una escalera de cargas (figura 26.19) tienen el mismo coeficiente de fricción (es decir, el mismo tamaño y forma), la carga de la proteína no modificada dividido por su movilidad electroforética, z_0/μ_0, es igual a la carga del miembro n-ésimo dividido por su movilidad electroforé-

tica, $(z_0 + \Delta z_n)/\mu_n$. Igualando estas dos expresiones y despejando se obtiene

$$\Delta z_n = z_0\left(\frac{\mu_n}{\mu_0} - 1\right)$$

donde z_0 es la carga de la proteína no modificada, Δz_n es la diferencia de cargas entre la proteína n-ésima modificada y la proteína no modificada, μ_n es la movilidad electroforética de la proteína modificada, y μ_0 es la movilidad electroforética de la proteína no modificada. El tiempo de migración de la molécula marcadora neutra de la figura 26.19 es 308,5 s. El tiempo de migración de la proteína no modificada es de 343,0 s. Los demás miembros de la escalera de cargas tienen los siguientes tiempos de migración: 355,4, 368,2, 382,2, 395,5, 409,1, 424,9, 438,5, 453,0, 467,0, 482,0, 496,4, 510,1, 524,1, 536,9, 551,4, 565,1, 577,4 y 588,5 s. Calcular la movilidad electroforética de cada proteína, y preparar un gráfico de Δz_n frente a $(\mu_n/\mu_0) - 1$. Si los puntos están en una línea recta, la pendiente es la carga de la proteína no modificada, z_0. Preparar este gráfico, sugerir una explicación de su forma, y hallar z_0.

26.37. La resolución de picos vecinos en electroforesis capilar de zona viene dado por la ecuación

$$\text{Resolución} = \frac{1}{4}\frac{\Delta\mu}{\mu_{av}}\sqrt{N}$$

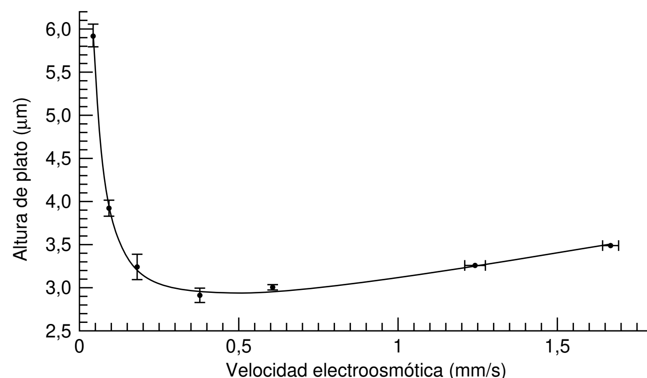
de $\Delta\mu$ es la diferencia de movilidades aparentes (igual a la diferencia de movilidades electroforéticas), μ_{av} es la movilidad media aparente, y N el número de platos teóricos ($= \sqrt{N_1 N_2}$ si no tienen el mismo número de platos). Suponer que la movilidad electoosmótica de una disolución es $+ 1{,}61 \times 10^{-7}$ m²/(V·s). ¿Cuántos platos se necesitan para separar sulfato y bromuro con una resolución de 2,0? Consultar movilidades en la tabla 15.1.

26.38. Las vitaminas hidrosolubles niacinamida (compuesto neutro), riboflavina (compuesto neutro), niacina (anión) y tiamina (catión) se separan por cromatografía capilar electrocinética micelar en tampón borato (pH 8,0) y dodecilsulfato sódico 50 mM. Los tiempos de migración fueron: niacinamida (8,1 min), riboflavina (13,0 min), niacina (14,3 min) y tiamina (21,9 min). ¿Cuál hubiera sido el orden de elución en ausencia de dodecilsulfato sódico? ¿Qué compuesto es más soluble en las micelas?

26.39. El gráfico siguiente es una representación de la ecuación de van Deemter de la separación de colorantes neutros por cromatografía capilar electrocinética micelar.[37]

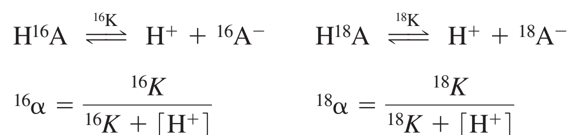
a) Explicar por qué la altura de plato aumenta a velocidades altas y bajas.

b) El término del camino irregular de flujo, A, de la ecuación de van Deemter debería ser 0 para el caso ideal de cromatografía capilar electrocinética micelar. El valor observado de A es 2,32 μm, que explica las dos terceras partes del ensanchamiento de banda del óptimo de velocidad. Sugerir alguna razón de por la que A no es igual a 0.



26.40. Para obtener la mejor separación de dos ácidos débiles por electroforesis capilar, está indicado usar el pH al que difieren al máximo sus cargas. Preparar una hoja de cálculo para examinar las cargas del ácido malónico y ftálico en función del pH. ¿A qué pH es máxima la diferencia?

26.41. *Optimización de una separación de ácidos.* El ácido benzoico con ^{16}O se puede separar de ácido benzoico con ^{18}O por electroforesis a un pH adecuado, basándose en que tienen constantes de disociación algo diferentes. La diferencia de movilidades se debe a la diferente fracción en que se encuentra cada ácido en su forma aniónica, A^-. Llamando a esta fracción α, podemos escribir



$$H^{16}A \underset{}{\overset{^{16}K}{\rightleftharpoons}} H^+ + {}^{16}A^- \qquad H^{18}A \overset{^{18}K}{\rightleftharpoons} H^+ + {}^{18}A^-$$

$$^{16}\alpha = \frac{^{16}K}{^{16}K + [H^+]} \qquad ^{18}\alpha = \frac{^{18}K}{^{18}K + [H^+]}$$

donde K es la constante de equilibrio. Cuanto mayor es la fracción de ácido en la forma A^-, más rápido migra en el campo eléctrico. Se puede demostrar que en electroforesis la máxima separación tiene lugar cuando $\Delta\alpha/\sqrt{\bar{\alpha}}$ es máxima. En esta expresión, $\Delta\alpha = {}^{16}\alpha - {}^{18}\alpha$, y $\bar{\alpha}$ es la fracción media de disociación.

a) La relación de constantes de disociación, $R = {}^{16}K/{}^{18}K$, que en general tiene un valor próximo a 1, en el caso del ácido benzoico vale 1,020. Si se llama K *a* ^{16}K, se puede escribir $^{18}K = K/R$. Deducir una expresión para $\Delta\alpha/\sqrt{\bar{\alpha}}$ en términos de K, $[H^+]$ y R. Como las dos constantes de equilibrio son semejantes (R es próximo a uno), se puede igualar $\bar{\alpha}$ a $^{16}\alpha$ en la expresión obtenida.

b) Hallar el valor máximo de $\Delta\alpha/\sqrt{\bar{\alpha}}$ derivando respecto a $[H^+]$ e igualando a cero. Demostrar que la diferencia máxima de movilidades de los ácidos benzoicos isotópicos se presenta un máximo para $[H^+] = (K/2R)(1 + \sqrt{1 + 8R})$.

c) Demostrar que para $R \approx 1$ esta expresión se simplifica a $[H^+] = 2K$, o $pH = pK - 0{,}30$. Es decir, la separación electroforética máxima debe presentarse cuando el tampón de la columna tiene un $pH = pK - 0{,}30$, independientemente del valor exacto de R.

Prácticas de laboratorio

K. SINNIAH y K. PIERS, «Ion Chromatography: Analysis of Ions in Pond Waters», *J. Chem. Ed*., **2001**, *78*, 358.

J. P. LOKE, D. HANCOCK, J. M. JOHNSTON, J. DIMAURO y G. S. DENYER, «Teaching Experimental Design Using an Exercise in Protein Fractionation», *J. Chem. Ed*., **2001**, *78*, 1528.

F. WELDER y C. L. COYLER, «Using Capillary Electrophoresis to Determine the Purity of Acetylsalicylic Acid Synthesized in the Laboratory», *J. Chem. Ed*., **2001**, *78*, 1525.

T. L. FISHER, I. D. REINGOLD y T. L. FITZSIMMONS, «Thin-Layer Electrophoresis», *J. Chem. Ed*., **2001**, *78*, 1241.

H. B. HERMAN, J. R. JEZOREK y Z. TANG, «Analysis of Diet Tonic Water Using Capillary Electrophoresis», *J. Chem. Ed*., **2000**, *77*, 743.

M. BOYCE y E. SPICKETT, «Separation and Quantification of Preservatives Using Ion Pair HPLC and CZE», *J. Chem. Ed*., **2000**, *77*, 740.

J. A. GRUENHAGEN, D. DELAWARE y Y. MA, «Quantitative Analysis of Non-UV-Absorbing Cations in Soil Samples by High-Performance Capillary Electrophoresis», *J. Chem. Ed*., **2000**, *77*, 1613.

W. P. GARDNER y J. E. GIRARD, «Analysis of Common Household Cleaner-Disinfectants by Capillary Electrophoresis», *J. Chem. Ed*., **2000**, *77*, 1335.

D. A. STORER y A. M. SARQUIS, «Measuring Soil Phosphates Using Ion-Exchange Resins», *J. Chem. Ed*., **2000**, *77*, 748.

M. BOYCE, «Separation and Quantification of Simple Ions by Capillary Zone Electrophoresis», *J. Chem. Ed*., **1999**, *76*, 815.

T. G. STREIN, J. L. POECHMANN y M. PRUDENTI, «Micellar Electrokinetic Capillary Chromatography in the Undergraduate Curriculum: Separation and Identification of the Amino Acid Residues in an Unknown Dipeptide Using FMOC Derivatization», *J. Chem. Ed*., **1999**, *76*, 820.

C. P. PALMER, «Demonstrating Chemical and Analytical Concepts in the Undergraduate Laboratory Using Capillary Electrophoresis and Micellar Electrokinetic Chromatography», *J. Chem. Ed*., **1999**, *76*, 1542.

S. DEMAY, A. MARTIN-GIRARDEAU y M.-F. GONNORD, «Capillary Electrophoretic Quantitative Analysis of Anions in Drinking Water», *J. Chem. Ed*., **1999**, *76*, 812.

D. S. HAGE, A. CHATTOPADHYAY, C. A. C. WOLFE, J. GRUNDMAN y P. B. KELTER, «Determination of Nitrate and Nitrite in Water by Capillary Electrophoresis», *J. Chem. Ed*., **1998**, *75*, 1588.

F. A. VALENZUELA, T. K. GREEN y D. B. DAHL, «Synthesis and Separation of a Diastereomeric Sulfonium Ion by Capillary Zone Electrophoresis», *J. Chem. Ed*., **1998**, *75*, 1590.

M. A. JANUSA, L. J. ANDERMANN, N. M. KLIEBERT y M. H. NANNIE, «Determination of Chloride Concentration Using Capillary Zone Electrophoresis», *J. Chem. Ed*., **1998**, *75*, 1463.

V. L. MCDEVITT, A. RODRÍGUEZ y K. R. WILLIAMS, «Analysis of Soft Drinks: UV Spectrophotometry, Liquid Chromatography, and Capillary Electrophoresis», *J. Chem. Ed*., **1998**, *75*, 625.

C. L. BERING, J. J. KUHNS y R. ROWLETT, «Purification of Bovine Carbonic Anhydrase by Affinity Chromatography», *J. Chem. Ed*., **1998**, *75*, 1021.

L. THOMPSON, H. VEENING y T. G. STREIN, «Capillary Electrophoresis in the Undergraduate Instrumental Analysis Laboratory: Determination of Common Analgesic Formulations», *J. Chem. Ed*., **1997**, *74*, 1117.

S. CONRADI, C. VOGT y E. ROHDE, «Separation of Enantiomeric Barbiturates by Capillary Electrophoresis Using a Cyclodextrin-Containing Run Buffer», *J. Chem. Ed*., **1997**, *74*, 1122.

C. VOGT, S. CONRADI y E. ROHDE, «Determination of Caffeine and Other Purine Compounds in Food and Pharmaceuticals by Micellar Electrokinetic Chromatography», *J. Chem. Ed*., **1997**, *74*, 1126.

E. D. CONTE, E. F. BARRY y H. RUBINSTEIN, «Determination of Caffeine in Beverages by Capillary Zone Electrophoresis», *J. Chem. Ed*., **1996**, *73*, 1169.

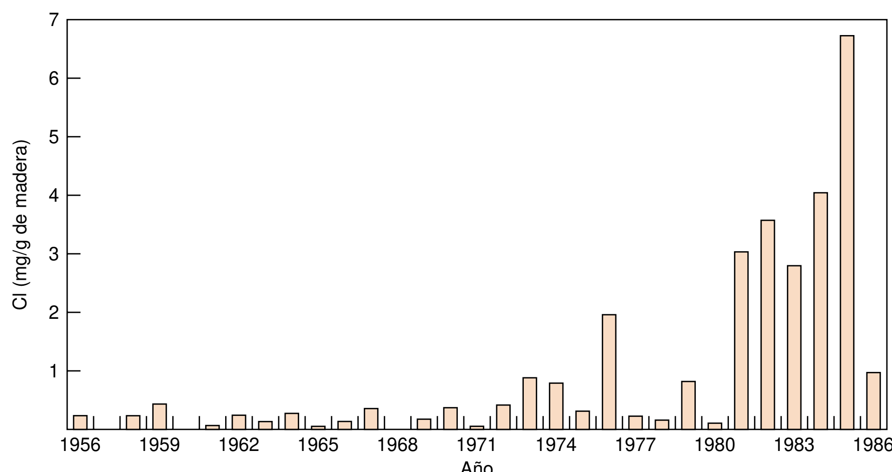
S. D. JOHNSON, «An Empirical Formula from Ion Exchange Chromatography», *J. Chem. Ed*., **1996**, *73*, 1179.

S. F. RUSSO y A. RADCLIFFE, «Separations Utilizing Gel Filtration and Ion-Exchange Chromatography», *J. Chem. Ed*., **1991**, *68*, 168.

Análisis gravimétrico y por combustión

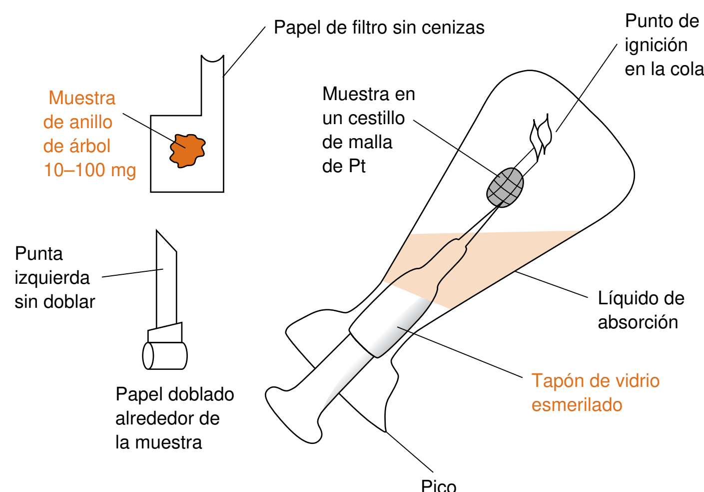
27

Los anillos corticales de los árboles y nuestro entorno cambiante



Contenido de cloro en los anillos de un árbol en el sur de Italia a lo largo de un periodo de 30 años. [Tomado de M. Ferretti, R. Udisti y E. Barbolani, «New Approach to Experimental Data Evaluation from Tree Ring Analysis», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1992**, *343*, 607.]

Se empleó un procedimiento de combustión para determinar el cloro, fósforo y azufre en los anillos corticales de pinos del sur de Italia. Se sacó madera del árbol con un taladro de toma de muestras, y los anillos fueron separados y secados a 75 °C durante tres días. Se envolvieron las muestras en papel de filtro, dejando una punta sin doblar, como se muestra en la figura 27.1. A continuación se colocó la muestra así envuelta en el cestillo de platino de un *matraz de Schöniger* desmontado.



Combustión por el método de Schöniger. El cestillo de malla de platino actúa de catalizador y facilita la combustión completa de la muestra. La operación se debe realizar detrás de una pantalla que proteja de una eventual explosión. El papel de filtro *de cenizas conocidas* es de una calidad especial, que apenas deja residuo cuando se quema. Antes de analizar los anillos de los árboles, el papel de filtro se lava varias veces con agua destilada para eliminar las trazas de Cl^- y SO_4^{2-}. Para analizar un líquido se utiliza una cápsula de policarbonato de 0,2 mL, en lugar de papel de filtro.

En el matraz de 250 mL, se puso 20 mL de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) 4,4 mM, y se purgó con O_2. Se prendió fuego a la punta de papel, y se tapó inmediatamente el matraz. El matraz se invirtió para impedir que los productos gaseosos pudiesen escapar. Después de la combustión se dejó en reposo 30 minutos, para que los productos se absorbiesen por completo en la disolución. De este modo, los elementos Cl, P y S, presentes en la madera se convirtieron en cloruro (Cl^-), fosfato (PPO_4^{3-} y sulfato (SO_4^{2-}) en la disolución oxidante.

El análisis de la disolución por cromatografía iónica (capítulo 26) puso en evidencia que la fijación media de cloro por los árboles en el periodo 1971 a 1986 fue 10 veces mayor que la que tuvo lugar en el periodo de 1956 a 1970. La fijación de fósforo y de azufre aumentó en un factor de 2 en el mismo periodo de 15 años. El contenido químico de los anillos presumiblemente refleja los cambios químicos del medio ambiente.

El **análisis gravimétrico** se basa en la medida de la masa de un producto, mediante la cual se calcula la cantidad de analito (la especie que se analiza) que hay en una muestra. Un análisis gravimétrico extremadamente cuidadoso, hecho por T. W. Richards y sus colaboradores al principio del siglo XX, permitió determinar las masas atómicas de Ag, Cl y N con una exactitud de 6 cifras.[1] Estos trabajos, que fueron merecedores del premio Nobel, permitieron la determinación exacta de masa atómicas de muchos elementos. El **análisis por combustión** consiste en quemar una muestra con exceso de oxígeno y analizar los productos formados. La combustión se usa, típicamente, para medir C, N, H, S y halógenos en compuestos orgánicos. La combustión también permite medir elementos traza en alimentos. Una vez que se ha quemado la materia orgánica en un sistema cerrado, los productos y ceniza (material no quemado) se disuelven en ácido o base, y se mide la composición por espectrometría de plasma acoplado por inducción-espectrometría de masas (apartado 21.6).

Los procedimientos gravimétricos fueron la base de los análisis químicos de minerales y materiales industriales en los siglos XVIII y XIX. Estos procedimientos son bastante tediosos, y actualmente no se suelen elegir de entrada. Sin embargo, cuando es aplicable, la gravimetría sigue siendo uno de los métodos analíticos más exactos. Los estándares comerciales usados para calibrar los instrumentos más elaborados se basan frecuentemente en procedimientos gravimétricos o volumétricos.

Algunos elementos encontrados en la leche en polvo mediante análisis por combustión[2]

Yodo	2,17 ± 0,12 μg/g
^{55}Mn	0,15 ± 0,02
^{63}Cu	0,4 ± 0,1
^{66}Zn	25 ± 4
^{208}Pb	0,1 ± 0,02

27.1 Un ejemplo de análisis gravimétrico

Un ejemplo de análisis gravimétrico es la determinación de Cl^- por precipitación con Ag^+:



$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl(s) \qquad (27.1)$$

La masa de AgCl producida nos permite saber cuánto Cl^- había inicialmente en la muestra.

Ejemplo Cálculo gravimétrico sencillo

Se trataron 10,00 mL de una disolución que contenía Cl^- con exceso de $AgNO_3$, originándose 0,436 8 g de precipitado de AgCl. ¿Cuál era la molaridad del Cl^- en la muestra problema?

SOLUCIÓN La masa fórmula del AgCl es 143,321. Un precipitado que pese 0,463 8 g contiene

$$\frac{0{,}436\,8 \text{ g AgCl}}{143{,}321 \text{ g AgCl/mol AgCl}} = 3{,}048 \times 10^{-3} \text{ mol AgCl}$$

Como un mol de AgCl contiene un mol de Cl^-, debía haber $3{,}048 \times 10^{-3}$ mol de Cl^- en la muestra problema.

$$[Cl^-] = \frac{3{,}048 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0{,}010\,00 \text{ L}} = 0{,}304\,8 \text{ M}$$

En la tabla 27.1 se recogen precipitaciones analíticas representativas. En la tabla 27.2 figuran algunos **precipitantes** orgánicos. Se deben controlar las condiciones cuando se quiere precipitar selectivamente una especie. Es preciso eliminar las sustancias potencialmente interferentes antes de hacer el análisis.

Tabla 27.1 Análisis gravimétricos representativos

Especie analizada	Forma precipitada	Forma pesada	Especies interferentes
K^+	$KB(C_6H_5)_4$	$KB(C_6H_5)_4$	NH_4^+, Ag^+, Hg^{2+}, Tl^+, Rb^+, Cs^+
Mg^{2+}	$Mg(NH_4)PO_4\cdot 6H_2O$	$Mg_2P_2O_7$	Muchos metales excepto Na^+ y K^+
Ca^{2+}	$CaC_2O_4\cdot H_2O$	$CaCO_3$ or CaO	Muchos metales excepto Mg^{2+}, Na^+, K^+
Ba^{2+}	$BaSO_4$	$BaSO_4$	Na^+, K^+, Li^+, Ca^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, NO_3^-
Ti^{4+}	TiO(5,7-dibromo-8-hidroxiquinolato)$_2$	La misma	Fe^{3+}, Zr^{4+}, Cu^{2+}, $C_2O_4^{2-}$, citrato, HF
VO_4^{3-}	Hg_3VO_4	V_2O_5	Cl^-, Br^-, I^-, SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, AsO_4^{3-}, PO_4^{3-}
Cr^{3+}	$PbCrO_4$	$PbCrO_4$	Ag^+, NH_4^+
Mn^{2+}	$Mn(NH_4)PO_4\cdot H_2O$	$Mn_2P_2O_7$	Muchos metales
Fe^{3+}	$Fe(HCO_2)_3$	Fe_2O_3	Muchos metales
Co^{2+}	Co(1-nitroso-2-naftolato)$_3$	$CoSO_4$ (por reacción con H_2SO_4)	Fe^{3+}, Pd^{2+}, Zr^{4+}
Ni^{2+}	Ni(dimetilglioxamato)$_2$	La misma	Pd^{2+}, Pt^{2+}, Bi^{3+}, Au^{3+}
Cu^{2+}	CuSCN	CuSCN	NH_4^+, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+
Zn^{2+}	$Zn(NH_4)PO_4\cdot H_2O$	$Zn_2P_2O_7$	Muchos metales
Ce^{4+}	$Ce(IO_3)_4$	CeO_2	Th^{4+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}
Al^{3+}	Al(8-hidroxiquinolato)$_3$	La misma	Muchos metales
Sn^{4+}	Sn(cupferrón)$_4$	SnO_2	Cu^{2+}, Pb^{2+}, As(III)
Pb^{2+}	$PbSO_4$	$PbSO_4$	Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+, HCl, HNO_3
NH_4^+	$NH_4B(C_6H_5)_4$	$NH_4B(C_6H_5)_4$	K^+, Rb^+, Cs^+
Cl^-	AgCl	AgCl	Br^-, I^-, SCN^-, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, CN^-
Br^-	AgBr	AgBr	Cl^-, I^-, SCN^-, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, CN^-
I^-	AgI	AgI	Cl^-, Br^-, SCN^-, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, CN^-
SCN^-	CuSCN	CuSCN	NH_4^+, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+
CN^-	AgCN	AgCN	Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$
F^-	$(C_6H_5)_3SnF$	$(C_6H_5)_3SnF$	Muchos metales (excepto metales alcalinos), SiO_4^{4-}, CO_3^{2-}
ClO_4^-	$KClO_4$	$KClO_4$	
SO_4^{2-}	$BaSO_4$	$BaSO_4$	Na^+, K^+, Li^+, Ca^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, NO_3^-
PO_4^{3-}	$Mg(NH_4)PO_4\cdot 6H_2O$	$Mg_2P_2O_7$	Muchos metales excepto Na^+, K^+
NO_3^-	Nitrato de nitrón	Nitrato de nitrón	ClO_4^-, I^-, SCN^-, CrO_4^{2-}, ClO_3^-, NO_2^-, Br^-, $C_2O_4^{2-}$
CO_3^{2-}	CO_2 (por acidificación)	CO_2	(El CO_2 liberado se atrapa en ascarita, y se pesa.)

27.2 Precipitación

El producto ideal de un análisis gravimétrico debe ser insoluble, fácilmente filtrable, muy puro, y debe tener una composición conocida. Aunque pocas sustancias cumplen todos estos requisitos, aplicando técnicas adecuadas se pueden optimizar las propiedades de los precipitados gravimétricos. Por ejemplo, la solubilidad de un precipitado, de ordinario, disminuye enfriando la disolución.

Las partículas de un precipitado no deben ser tan pequeñas que pasen a través del filtro o la obstruyan. Los cristales grandes tienen además menor área superficial, donde se puedan adsorber especies extrañas. En el otro extremo se encuentran las *suspensiones coloidales* de partículas que tienen diámetros en el intervalo de 1 a 100 nm, y que pasan a través de la mayoría de los filtros (demostración 27.1). Las condiciones de precipitación tienen mucha influencia en el tamaño de las partículas resultantes.

Tabla 27.2 Agentes precipitantes orgánicos comunes

Nombre	Estructura	Ion precipitado
Dimetilglioxima		Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}
Cupferrón		Fe^{3+}, VO_2^+, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}, Ga^{3+}, Sn^{4+}
8-Hidroxiquinoleína (oxina)		Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Bi^{3+}, Ga^{3+}, Th^{4+}, Zr^{4+}, UO_2^{2+}, TiO^{2+}
Salicilaldoxima		Cu^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Pd^{2+}
1-Nitroso-2-naftol		Co^{2+}, Fe^{3+}, Pd^{2+}, Zr^{4+}
Nitrón		NO_3^-, ClO_4^-, BF_4^-, WO_4^{2-}
Tetrafenilborato de sodio	$Na^+B(C_6H_5)_4^-$	K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Ag^+, iones orgánicos de amonio
Cloruro de tetrafenilarsonio	$(C_6H_5)_4As^+Cl^-$	$Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-, ReO_4^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, ClO_4^-, I_3^-

Crecimiento de cristales

La cristalización tiene lugar en dos fases: nucleación y crecimiento de partículas. Durante la **nucleación**, las moléculas que se encuentran en la disolución se unen al azar y forman pequeños agregados. El *crecimiento de partículas* supone la adición de nuevas moléculas al núcleo hasta formar un cristal. Cuando una disolución contiene más soluto del que puede estar en equilibrio, se dice que la disolución está **sobresaturada**.

En una disolución muy sobresaturada, la nucleación tiene lugar más rápidamente que el crecimiento de las partículas. El resultado es una suspensión de partículas pequeñas o, en el peor de los casos, un coloide. En una disolución menos sobresaturada, la nucleación es más lenta, por lo que los núcleos tienen la posibilidad de crecer y formar partículas más grandes y más fáciles de tratar.

La sobresaturación tiende a disminuir el tamaño de partícula de un precipitado.

Las técnicas que se pueden utilizar para favorecer el crecimiento de partículas son:

1. Aumentar la temperatura, para aumentar la solubilidad, y por tanto disminuir la sobresaturación.
2. Añadir lentamente el precipitante mientras se agita vigorosamente, para evitar condiciones de gran sobresaturación local en los puntos en que el precipitante entra en contacto con el analito.
3. Mantener un volumen grande de disolución, de modo que las concentraciones de analito y precipitante sean bajas.

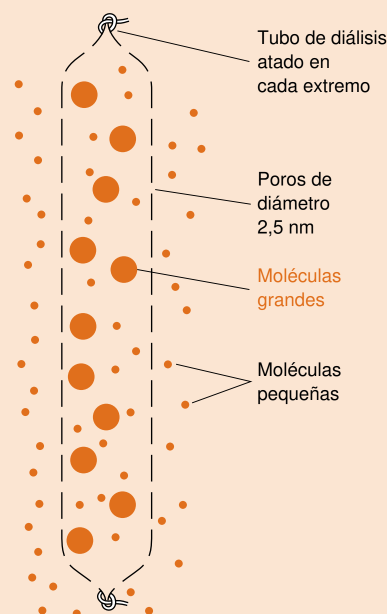
Demostración 27.1 Coloides y diálisis

Los **coloides** son partículas de un diámetro entre 1 y 100 nm. Son más grandes que las moléculas, pero demasiado pequeños para depositarse. Permanecen en disolución indefinidamente, suspendidos por el movimiento browniano (movimiento al azar) de las moléculas del disolvente.[3]

Para preparar hidróxido de hierro(III) coloidal, calentar un vaso 200 mL de agua destilada a 70-90 °C, y dejar un vaso idéntico de agua a temperatura ambiente. Añadir 1 mL de $FeCl_3$ 1 M a cada uno de los vasos, y agitar. La disolución caliente se vuelve de color rojo pardo en pocos segundos, mientras que la fría permanece de color amarillo (lámina en color 30). El color amarillo es característico de los compuestos de Fe^{3+} de baja masa molecular. El color rojo se debe a los agregados coloidales de iones Fe^{3+} unidos entre sí por iones hidróxido, óxido y cloruro. Estas partículas tienen una masa molecular de 10^5, y un diámetro de 10 nm, y contienen 10^3 átomos de Fe.

Se puede demostrar el tamaño de las partículas coloidales mediante un ensayo de **diálisis**, que consiste en separar dos soluciones mediante una *membrana semipermeable* que tiene poros de un diámetro entre 1 y 5 nm.[4] Las moléculas pequeñas difunden a través de estos poros, pero las moléculas grandes (como proteínas o coloides) no lo pueden hacer. (La recogida de muestras biológicas por *microdiálisis* se comenta en la introducción del capítulo 25.)

Verter algo de la disolución coloidal rojiza de Fe en un tubo de diálisis atado por un extremo; después cerrar el otro extremo. Sumergir el tubo en un recipiente de agua destilada, y observar que el color permanece totalmente dentro del tubo, incluso después de varios días (lámina en color 30). A título comparativo, dejar un tubo idéntico que contenga una disolución azul oscuro de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 1 M en otro recipiente de agua. El Cu^{2+} difunde fuera del tubo, y la disolución en el matraz adquiere un color suave uniforme en 24 horas. O bien, se puede utilizar en lugar de Cu^{2+}, tartracina, el colorante alimentario de color amarillo. Si la diálisis se realiza en agua caliente, el experimento se puede acabar en el tiempo que durade una clase.[5]

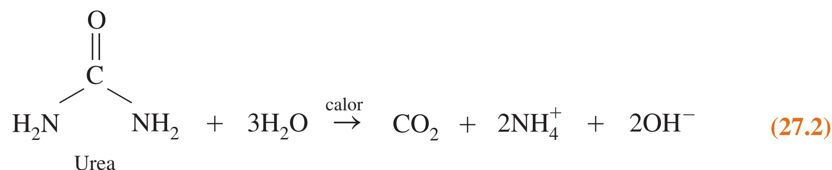


Las moléculas grandes permanecen atrapadas dentro del tubo de diálisis, mientras que las moléculas pequeñas difunden a través de la membrana en dos direcciones.

La diálisis se usa para tratar enfermos que padecen trastornos de riñón. Se hace pasar sangre por una membrana, a través de la cual difunden las moléculas pequeñas de productos de residuo metabólico, y se diluyen en un gran volumen de líquido que se desecha. Las moléculas de proteína, que constituyen una parte necesaria del plasma sanguíneo, son demasiado grandes para atravesar la membrana, y quedan retenidas en la sangre.

Precipitación homogénea

En una **precipitación homogénea**, el precipitante se genera lentamente mediante una reacción química (tabla 27.3). Por ejemplo, la urea se descompone en agua a ebullición produciendo OH^-:



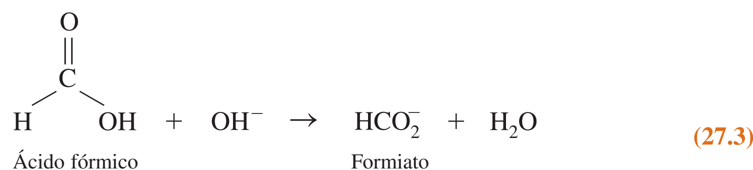
$$\underset{\text{Urea}}{H_2N-C(=O)-NH_2} + 3H_2O \xrightarrow{\text{calor}} CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^- \qquad (27.2)$$

De este modo, el pH de la disolución se va elevando gradualmente y la lenta formación de OH^- aumenta el tamaño de partícula del precipitado de formiato férrico.

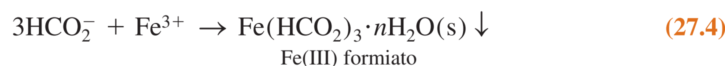
Tabla 27.3 **Reactivos comunes usados en precipitación homogénea**

Precipitante	Reactivo	Reacción	Algunos elementos precipitados
OH^-	Urea	$(H_2N)_2CO + 3H_2O \rightarrow CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^-$	Al, Ga, Th, Bi, Fe, Sn
OH^-	Cianato de potasio	$HOCN + 2H_2O \rightarrow NH_4^+ + CO_2 + OH^-$ (HOCN: Cianato de hidrógeno)	Cr, Fe
S^{2-}	Tioacetamida[a]	$CH_3C(=S)NH_2 + H_2O \rightarrow CH_3C(=O)NH_2 + H_2S$	Sb, Mo, Cu, Cd
SO_4^{2-}	Ácido sulfámico	$H_3\overset{+}{N}SO_3^- + H_2O \rightarrow NH_4^+ + SO_4^{2-} + H^+$	Ba, Ca, Sr, Pb
$C_2O_4^{2-}$	Oxalato de dimetilo	$CH_3OC(=O)C(=O)OCH_3 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3OH + C_2O_4^{2-} + 2H^+$	Ca, Mg, Zn
PO_4^{3-}	Fosfato de trimetilo	$(CH_3O)_3P{=}O + 3H_2O \rightarrow 3CH_3OH + PO_4^{3-} + 3H^+$	Zr, Hf
CrO_4^{2-}	Ion crómico + bromato	$2Cr^{3+} + BrO_3^- + 5H_2O \rightarrow 2CrO_4^{2-} + Br^- + 10H^+$	Pb
8-Hidroxiquinolina	8-Acetoxiquinoleína	8-acetoxiquinoleína ($CH_3C(=O)O$–quinolina) $+ H_2O \rightarrow$ 8-hidroxiquinolina (OH–quinolina) $+ CH_3CO_2H$	Al, U, Mg, Zn

a. El sulfuro de hidrógeno es volátil y tóxico. Se debe manejar sólo en una vitrina de buen tiro. La tioacetamida es cancerígeno, y se debe manejar con guantes. Si se toca tioacetamida, lavar inmediatamente la parte afectada. El reactivo no utilizado se debe destruir calentándolo a 50 °C con 5 moles de NaOCl por mol de tioacetamida, y vertiendo agua en la pila [H. ELO, *J. Chem. Ed.*, **1987**, *64*, A144.]



$$HCOOH + OH^- \rightarrow HCO_2^- + H_2O \quad (27.3)$$



$$3HCO_2^- + Fe^{3+} \rightarrow Fe(HCO_2)_3 \cdot nH_2O(s)\downarrow \quad (27.4)$$

Precipitación en presencia de electrolitos

Los compuestos iónicos se suelen precipitar en presencia de un electrolito. Para entender la razón de eso, se debe explicar cómo *se coagulan* (se juntan) diminutas partículas cristalinas coloidales para formar grandes cristales. Ilustramos el caso del AgCl, que normalmente se precipita en presencia de HNO_3 0,1 M.

Un *electrolito* es un compuesto que se disocia en iones cuando se disuelve.

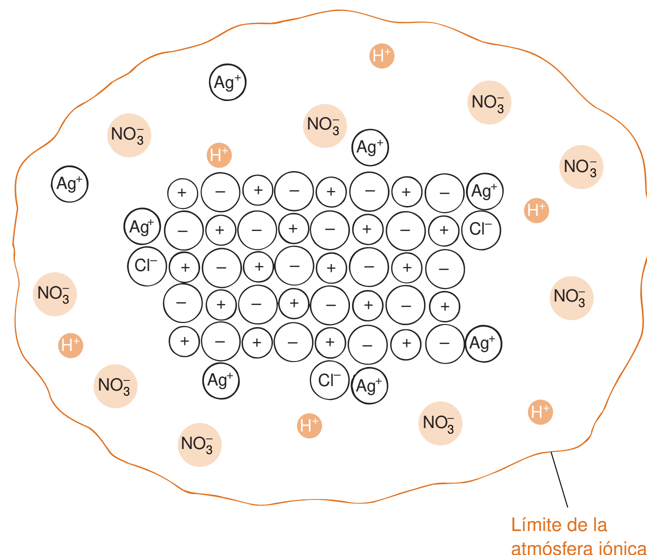


Figura 27.1 Diagrama esquemático de una partícula coloidal de AgCl, que crece en una disolución que contiene exceso de H^+, Ag^+ y NO_3^-. La partícula tiene una carga neta positiva debido a los iones Ag^+ adsorbidos. La región de la disolución que rodea la partícula se llama *atmósfera iónica*. Tiene una carga neta negativa, porque la partícula atrae a los aniones y repele a los cationes.

Aunque es frecuente que en la superficie del cristal se absorba el ion común en exceso, también se pueden adsorber selectivamente otros iones. En presencia de citrato y sulfato, se adsorbe más citrato que sulfato en las partículas de $BaSO_4$.

La figura 27.1 muestra una partícula coloidal de AgCl, que crece en una disolución que contiene exceso de Ag^+, H^+ y NO_3^-. La superficie de la partícula tiene un exceso de cargas positivas debido a la **adsorción** de iones de plata en exceso sobre los iones superficiales de cloruro. (Adsorberse significa unirse a la superficie. Por el contrario, **absorción** significa penetración más allá de la superficie en el interior de la partícula.) La superficie cargada positivamente atrae a los aniones, y repele a los cationes de la *atmósfera iónica* (figura 8.2) que rodea la partícula. El conjunto de la partícula, cargada positivamente, y la atmósfera iónica, cargada negativamente, constituye la llamada **doble capa eléctrica**.

Las partículas coloidales deben chocar unas con otras para poder unirse unas con otras. Sin embargo, las atmósferas iónicas de las partículas, cargadas negativamente, se repelen unas a otras. Las partículas deben tener, por tanto, suficiente energía cinética para vencer la repulsión electrostática para poder unirse.

Calentando la disolución se favorece la aglomeración, porque aumenta la energía cinética de las partículas. Aumentando la concentración de electrolitos (HNO_3 en el caso de AgCl), disminuye el volumen de la atmósfera iónica, y permite que las partículas se acerquen, sin que pese tanto la repulsión electrostática. Por esta razón, la mayoría de las precipitaciones gravimétricas se hacen en presencia de un electrolito.

Digestión

El líquido donde precipita o cristaliza una sustancia se llama *aguas madres*.

En la mayoría de los procedimientos, a la precipitación le sigue un periodo de reposo en presencia de las aguas madres, de ordinario, en caliente. Este tratamiento, llamado **digestión**, favorece la lenta recristalización del precipitado. El tamaño de las partículas aumenta, y las impurezas tienden a desaparecer del cristal.

Pureza

Las impurezas *adsorbidas* están unidas a la superficie del cristal. Las impurezas *absorbidas* (dentro del cristal) se clasifican en *inclusiones* u *oclusiones*. Las inclusiones son iones de impurezas, que ocupan al azar posiciones en la red cristalina, normalmente ocupadas por iones que pertenecen al cristal. Las inclusiones son más probables cuando el ion de la impureza tiene un tamaño y una carga semejante a la de alguno de los iones que constituyen el producto. Las oclusiones son bolsas de impureza que quedan literalmente atrapadas en la fase de crecimiento.

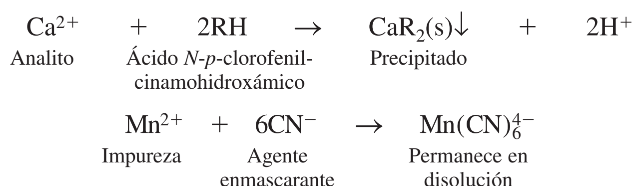
Se dice que las impurezas adsorbidas, ocluidas o incluidas están **coprecipitadas**; es decir, la impureza precipita junto con el producto deseado, aun cuando no se haya sobrepasado la solubilidad de la impureza. La coprecipitación tiende a ser peor en precipitados coloidales (que tienen una gran área superficial), como $BaSO_4$, $Al(OH)_3$ y $Fe(OH)_3$. Muchos procedimientos exigen un lavado para eliminar las aguas madres, la redisolución

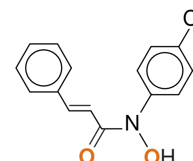
del precipitado y la reprecipitación del producto. Durante la segunda precipitación, la concentración de las impurezas en la disolución es menor que durante la primera precipitación, y por tanto el grado de coprecipitación tiende a ser menor. Ocasionalmente, se aísla intencionadamente un componente traza por coprecipitación con un componente mayoritario de la disolución. Al precipitado usado para recoger el componente traza se le llama *agente colector*, y al proceso, **recolección**.

La *reprecipitación* mejora la pureza de algunos precipitados.

El Se(IV) se recoge por coprecipitación con $Fe(OH)_3$, permitiendo que se pueda analizar Se(IV) a una concentración de 25 ng/L con una precisión del 6%.[6] Los iones metálicos tóxicos se puede eliminar de aguas residuales por coprecipitación deliberada con $Al(OH)_3$ o $Fe(OH)_3$.[7]

Se pueden tratar algunas impurezas con un **agente enmascarante** para impedir que reaccionen con el agente precipitante. En análisis gravimétrico de Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+} o Ba^{2+} con el reactivo ácido *N*-*p*-clorofenilcinamohidroxámico, se pueden mantener en disolución impurezas como Ag^+, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Fe^{2+} y Ga^{3+}, añadiendo un exceso de KCN. A los iones Pb^{2+}, Pd^{2+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}, Bi^{3+}, Zr^{4+}, Ti^{4+}, V^{5+} y Mo^{6+} se les puede enmascarar con una mezcla de citrato de oxalato.





Ácido *N*-*p*-clorofenilcinamohidroxámico (RH) (los átomos por los que se une están en **negrita**)

Aun cuando se forme en estado puro, un precipitado se puede impurificar mientras permanece en contacto con las aguas madres. Este fenómeno se llama *postprecipitación,* y de ordinario se refiere a una impureza sobresaturada, que no cristaliza inmediatamente. Un ejemplo es la cristalización de MgC_2O_4 sobre CaC_2O_4.

El lavado de un precipitado en un filtro ayuda a eliminar el resto de líquido que contiene exceso de soluto. Algunos precipitados se pueden lavar con agua, pero muchos exigen la presencia de un electrolito para mantener cohesionado al precipitado. En estos casos, es necesario conservar la atmósfera iónica que neutraliza la carga superficial de las partículas pequeñas. Si se elimina el electrolito con agua, las partículas sólidas cargadas se repelen entre sí, y el producto se disgrega. Esta disgregación se llama **peptización**, y puede ocasionar pérdida de producto a través del filtro. El cloruro de plata peptizaría si se lavase con agua, y, por tanto, se debe lavar con HNO_3 diluido. El electrolito usado en un lavado debe ser volátil, para que se elimine durante la fase de secado. Como electrolitos volátiles se pueden usar HNO_3, HCl, NH_4NO_3, NH_4Cl y $(NH_4)_2CO_3$.

El cloruro de amonio, por ejemplo, se descompone del siguiente modo cuando se calienta:

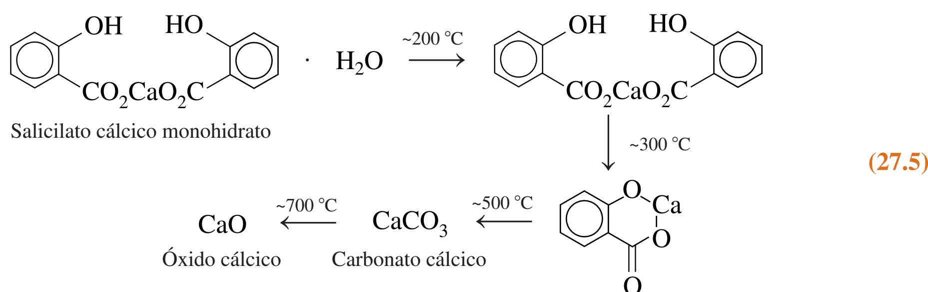


Composición del producto

El producto final debe tener una composición estable conocida. Una **sustancia higroscópica** es una sustancia que capta agua del aire, y que, por tanto, es difícil de pesar con exactitud. Muchos precipitados contienen una cantidad variable de agua, y se deben secar en condiciones tales que conduzcan a una estequiometría conocida (si es posible, 0) de H_2O.

La **calcinación** (calefacción enérgica) se usa para cambiar la forma química de algunos precipitados. Por ejemplo, $Fe(HCO_2)_3 \cdot nH_2O$ se calcina a 850 °C, para dar Fe_2O_3 y el $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$ se calcina a 1100 °C, para dar $Mg_2P_2O_7$.

En **análisis termogravimétrico** se calienta una sustancia y se mide su masa en función de la temperatura. La figura 27.2 muestra cómo varía la composición del salicilato de calcio en 4 fases:



La composición del producto depende de la temperatura y de la duración de la calefacción.

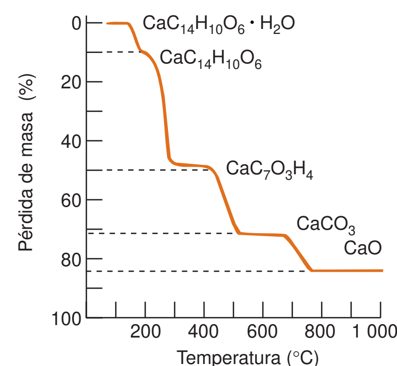


Figura 27.2 Curva termogravimétrica del salicilato de calcio. [Tomado de G. LIPTAY, ed., *Atlas of Thermoanalytical Curves* (London: Heyden and Son, 1976).]

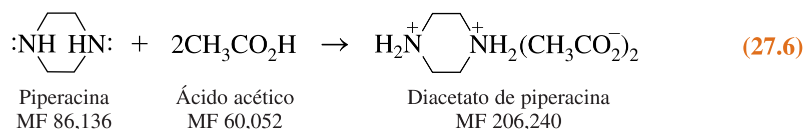
27.3 Ejemplos de cálculos gravimétricos

Pongamos ahora algunos ejemplos que ilustren cómo relacionar la masa de un precipitado gravimétrico con la cantidad de analito que había en la muestra. El procedimiento general consiste en relacionar los moles del producto con los moles del reactivo.

Ejemplo Relacionar la masa del producto con la masa del analito

El contenido de piperacina de un producto comercial impuro se puede determinar por precipitación y pesada del diacetato:[8]

Al hacer este análisis sería importante asegurarse de que las impurezas de la piperacina no precipitan, de lo contrario, el resultado sería por exceso.



En un análisis, se disolvieron 0,322 6 g de muestra en 25 mL de acetona, y se añadió 1 mL de ácido acético. Después de 5 minutos, se filtró el precipitado, se lavó con acetona, se secó a 110 °C y pesó 0,712 1 g. ¿Cuál es el porcentaje en peso de piperacina en el producto comercial?

SOLUCIÓN Por cada mol de piperacina en el producto impuro se formó un mol de producto.

$$\text{Moles de producto} = \frac{0{,}712\ 1\ \cancel{\text{g}}}{206{,}240\ \cancel{\text{g}}/\text{mol}} = 3{,}453 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

Estos moles de piperacina corresponden a

$$\text{Gramos de piperacina} = (3{,}453 \times 10^{-3}\ \cancel{\text{mol}})\left(86{,}136\ \frac{\text{g}}{\cancel{\text{mol}}}\right) = 0{,}297\ 4\ \text{g}$$

Lo que resulta

$$\text{Porcentaje de piperacina en el analito} = \frac{0{,}297\ 4\ \cancel{\text{g}}}{0{,}312\ 6\ \cancel{\text{g}}} \times 100 = 95{,}14\%$$

Otra forma equivalente de resolver este problema es constatando que 206,243 g (un mol) de producto se forman por cada 86,137 g (un mol) de piperacina analizada. Puesto que se formaron 0,712 1 g de producto, la cantidad de reactivo viene dado por

$$\frac{x\ \text{g piperacina}}{0{,}712\ 1\ \text{g producto}} = \frac{86{,}136\ \text{g piperacina}}{206{,}243\ \text{g producto}}$$

$$\Rightarrow\quad x = \left(\frac{86{,}136\ \text{g piperacina}}{206{,}240\ \cancel{\text{g producto}}}\right)0{,}712\ 1\ \cancel{\text{g producto}} = 0{,}297\ 4\ \text{g piperacina}$$

El cociente 86,137/206,243 es el llamado *factor gravimétrico*, que relaciona la masa del material de partida y la masa del producto.

El *factor gravimétrico* relaciona la masa del producto y la masa del analito.

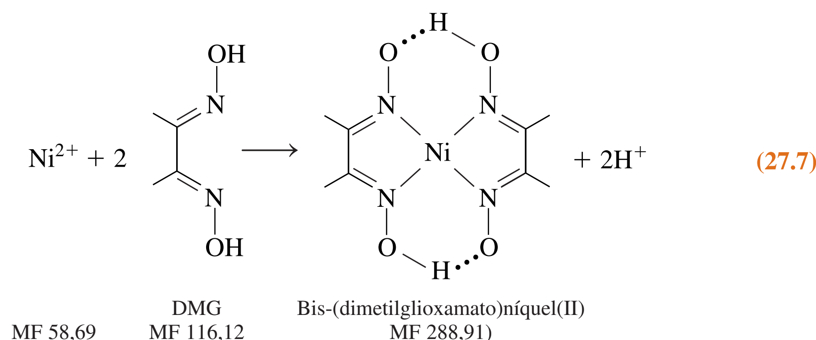
En una reacción en la que la relación estequiométrica no es 1:1, se debe usar la estequiometría correcta al formular el factor gravimétrico. Por ejemplo, una muestra problema que contenga Mg^{2+} (masa atómico 24,305 0) se puede analizar gravimétricamente, transformándolo en $Mg_2P_2O_7$ (MF 222,553). El factor gravimétrico es

$$\frac{\text{Gramos de Mg en el analito}}{\text{Gramos de } Mg_2P_2O_7 \text{ formados}} = \frac{2 \times (24{,}305\ 0)}{222{,}553}$$

porque se necesitan 2 moles de Mg^{2+} para formar un mol de $Mg_2P_2O_7$.

Ejemplo Cálculo de cuánto precipitante se debe usar

a) Para determinar el contenido en Ni de un acero, se disuelve la aleación en HCl 12 M, y se neutraliza en presencia de ion citrato, que mantiene al Fe en disolución. La disolución ligeramente básica se calienta, y se añade dimetilglioxima (DMG), para precipitar cuantitativamente el complejo rojo Ni-DMG. Se filtra el producto, se lava con agua fría, y se seca a 110 °C.



(27.7)

Si se sabe que el contenido de Ni es aproximadamente de un 3% p, y se desea analizar 1,0 g de acero, ¿qué volumen de disolución alcohólica de DMG al 1% p se debe usar para tener un exceso de 50% de DMG en el análisis? Suponer que la densidad de la disolución alcohólica es 0,79 g/mL.

SOLUCIÓN Dado que el contenido de Ni es alrededor de 3%, 1,0 g de acero contendrá alrededor de 0,03 g de Ni, que corresponde a

$$\frac{0{,}03 \cancel{\text{g Ni}}}{58{,}69 \cancel{\text{g Ni}}/\text{mol Ni}} = 5{,}11 \times 10^{-4} \text{ mol Ni}$$

Esta cantidad de metal necesita

$$2(5{,}11 \times 10^{-4} \cancel{\text{mol Ni}})(116{,}12 \text{ g DMG}/\cancel{\text{mol Ni}}) = 0{,}119 \text{ g DMG}$$

porque 1 mol de Ni^{2+} consume 2 moles de DMG. Un exceso del 50% de DMG serían (1,5)(0,119 g) = 0,178 g. Esta cantidad de DMG está contenida en

$$\frac{0{,}178 \cancel{\text{g DMG}}}{0{,}010 \cancel{\text{g DMG}}/\text{g disolución}} = 17{,}8 \text{ g disolución}$$

que ocupa un volumen de

$$\frac{17{,}8 \cancel{\text{g disolución}}}{0{,}79 \cancel{\text{g disolución}}/\text{mL}} = 23 \text{ mL}$$

b) Si 1,163 4 g de acero originó 0,179 5 g de precipitado, ¿cuál es el % de Ni en el acero?

SOLUCIÓN Por cada mol de Ni que haya en el acero, se formará un mol de precipitado. Por consiguiente, 0,179 5 g de precipitado corresponden a

$$\frac{0{,}179\,5 \cancel{\text{g Ni(DMG)}_2}}{288{,}91 \cancel{\text{g Ni(DMG)}_2}/\text{mol Ni(DMG)}_2} = 6{,}213 \times 10^{-4} \text{ mol Ni(DMG)}_2$$

El Ni que hay en la aleación debe ser, por consiguiente,

$$(6{,}213 \times 10^{-4} \cancel{\text{mol Ni}})\left(58{,}69 \frac{\text{g}}{\cancel{\text{mol Ni}}}\right) = 0{,}036\,46 \text{ g}$$

El porcentaje en peso de Ni en el acero es

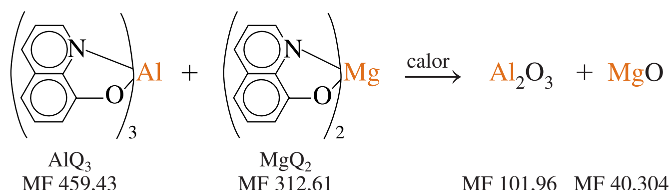
$$\frac{0{,}036\,46 \text{ g Ni}}{1{,}163\,4 \text{ g acero}} \times 100 = 3{,}134\%$$

Una manera algo más sencilla de solucionar este problema consiste en constatar que 59,69 g de Ni (un mol) darían 288,91 g (1 mol) de producto. Llamando x a la masa del Ni en la muestra, se puede escribir:

$$\frac{\text{Gramos de Ni analizado}}{\text{Gramos de producto formado}} = \frac{x}{0{,}179\,5} = \frac{58{,}69}{288{,}91} \Rightarrow \text{Ni} = 0{,}036\,46 \text{ g}$$

Ejemplo Un problema con dos componentes

Una mezcla de complejos de Al y Mg con 8-hidroxiquinoleína pesó 1,084 3 g. Cuando se calcinó en un horno en contacto con el aire, la mezcla se descompuso, originando un residuo de Al_2O_3 y MgO, de 0,134 4 g. Hallar el porcentaje en peso de $Al(C_9H_6NO)_3$ en la mezcla original.



SOLUCIÓN Designaremos abreviadamente el anión de la 8-hidroxiquinoleína como Q. Sea x la masa de AlQ_3 e y la masa de MgQ_2, entonces podemos escribir

$$\underset{\text{masa de } AlQ_3}{x} + \underset{\text{masa de } MgQ_2}{y} = 1{,}084\,3 \text{ g}$$

Los moles de Al son $x/459{,}441$, y los moles de Mg son $y/312{,}611$. Los moles de Al_2O_3 son la mitad de los moles totales de Al, porque dos moles de Al producen un mol de Al_2O_3.

$$\text{Moles de } Al_2O_3 = \left(\frac{1}{2}\right)\frac{x}{459{,}43}$$

Los moles de MgO son iguales a los moles de Mg $= y/312{,}611$. Ahora bien, podemos escribir

$$\overbrace{\underbrace{\left(\frac{1}{2}\right)\frac{x}{459{,}43}}_{\text{mol } Al_2O_3}\underbrace{(101{,}96)}_{\frac{\text{g } Al_2O_3}{\text{mol } Al_2O_3}}}^{\text{masa de } Al_2O_3} + \overbrace{\underbrace{\frac{y}{312{,}61}}_{\text{mol MgO}}\underbrace{(40{,}304)}_{\frac{\text{g MgO}}{\text{mol MgO}}}}^{\text{masa de MgO}} = 0{,}134\,4 \text{ g}$$

Sustituyendo $y = 1{,}084\,3 - x$ en la ecuación de arriba, resulta

$$\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{x}{459{,}43}\right)(101{,}96) + \left(\frac{1{,}084\,3 - x}{312{,}61}\right)(40{,}304) = 0{,}134\,4 \text{ g}$$

De la cual se obtiene que $x = 0{,}300\,3$ g, que representa el 27,70% de la mezcla original.

27.4 Análisis por combustión

Una forma históricamente importante de análisis gravimétrico fue el *análisis por combustión*, usado para determinar el contenido de carbono e hidrógeno en compuestos orgánicos, quemándolos en exceso de O_2 (figura 27.3). Para medir los productos formados, los instrumentos modernos, en lugar de pesar los productos de combustión, emplean la conductividad térmica, absorción de IR o culombimetría (con reactivos generados electroquímicamente).

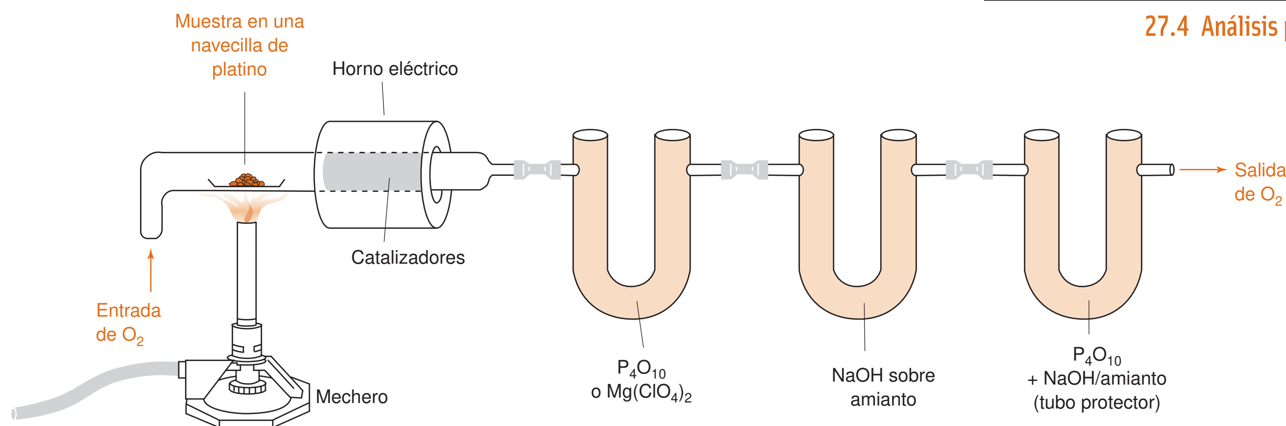


Figura 27.3 Análisis gravimétrico por combustión de carbono e hidrógeno.

Análisis gravimétrico por combustión

Para realizar un análisis gravimétrico por combustión, se pasa el producto parcialmente quemado a través de catalizadores, como malla de Pt, CuO, PbO_2 o MnO_2 a elevada temperatura para completar la oxidación a CO_2 y H_2O. Los productos de combustión se hacen pasar a través de un tubo que contiene P_4O_{10} («pentóxido de fósforo»), que absorbe agua, y luego a través de un tubo de ascarita (NaOH sobre amianto), que absorbe el CO_2. El aumento de masa de los dos tubos nos indica cuánto hidrógeno y carbono había, respectivamente, en el producto inicial. Un tubo protector impide que entre en los tubos de medida H_2O o CO_2 procedentes de la atmósfera.

Ejemplo Cálculos en análisis por combustión

Un compuesto que pesaba 5,714 mg produjo 14,414 mg de CO_2 y 2,529 mg de H_2O en su combustión. Hallar el porcentaje en peso de C y H en la muestra.

SOLUCIÓN Un mol de CO_2 contiene un mol de C. Por tanto,

$$\text{Moles de C en la muestra} = \text{moles de CO}_2 \text{ en la muestra}$$

$$= \frac{14{,}414 \times 10^{-3} \text{ g CO}_2}{44{,}010 \text{ g/mol CO}_2} = 3{,}275 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{Masa de C en la muestra} = (3{,}275 \times 10^{-4} \text{ mol C})(12{,}010\,7 \text{ g/mol C}) = 3{,}934 \text{ mg}$$

$$\text{Porcentaje en peso de C} = \frac{3{,}934 \text{ mg C}}{5{,}714 \text{ mg muestra}} \times 100 = 68{,}84\%$$

Un mol de H_2O contiene dos moles de H, por tanto,

$$\text{moles de H en la muestra} = 2\,(\text{moles de H}_2\text{O producidos})$$

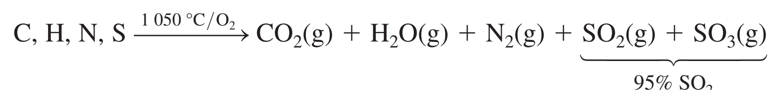
$$= 2\left(\frac{2{,}529 \times 10^{-3} \text{ g H}_2\text{O}}{18{,}015 \text{ g/mol H}_2\text{O}}\right) = 2{,}808 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{Masa de H en la muestra} = (2{,}808 \times 10^{-4} \text{ mol H})(1{,}007\,9 \text{ g/mol H}) = 2{,}830 \times 10^{-4} \text{ g}$$

$$\text{Porcentaje en peso de H} = \frac{0{,}283\,0 \text{ mg H}}{5{,}714 \text{ mg muestra}} \times 100 = 4{,}952\%$$

Análisis por combustión en la actualidad[9]

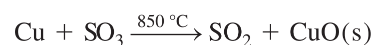
La figura 27.4 muestra un instrumento para determinar C, H, N y S en una única operación. Primero, se pesa exactamente ~2 mg de muestra y se sella en una cápsula de Sn o Ag. El analizador se purga con gas He, que ha sido tratado para eliminar las trazas de O_2, H_2O y CO_2. Al empezar un análisis se añade a la corriente de He un volumen medido, en exceso, de O_2. A continuación, se introduce la cápsula con la muestra en un crisol de cerámica previamente calentado, donde la cápsula funde, y la muestra se oxida rápidamente.



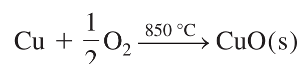
$$\text{C, H, N, S} \xrightarrow{1\,050\ ^\circ\text{C}/O_2} CO_2(g) + H_2O(g) + N_2(g) + \underbrace{SO_2(g) + SO_3(g)}_{95\%\ SO_2}$$

Los analizadores elementales usan un *catalizador de oxidación* para completar la oxidación de la muestra, y un *catalizador de reducción* para efectuar la reducción necesaria y eliminar el exceso de O_2.

Los productos formados pasan a través de un catalizador caliente de WO_3 para completar la combustión del carbono a CO_2. En la siguiente zona, el cobre metálico a 850 °C convierte el SO_3 en SO_2 y elimina el exceso de O_2:



$$Cu + SO_3 \xrightarrow{850\ ^\circ C} SO_2 + CuO(s)$$



$$Cu + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{850\ ^\circ C} CuO(s)$$

La mezcla de CO_2, H_2O, N_2 y SO_2 se separa por cromatografía de gases (figura 27.5), y cada componente se mide con un detector de conductividad térmica, descrito en el apartado 24.3. La figura 27.6 muestra otro tipo de analizador de C, H, N, S, que emplea la absorbancia de IR para medir CO_2, H_2O y SO_2, y conductividad térmica para N_2.

En análisis elemental, ha resultado decisiva la *combustión dinámica relámpago*, que produce una explosión rápida de productos gaseosos, en lugar de una lenta formación de productos durante varios minutos. Esta diferencia es importante, porque el análisis cromatográfico necesita que se inyecte de golpe toda la muestra. De lo contrario, la zona de inyección es demasiado ancha y los productos no se pueden separar.

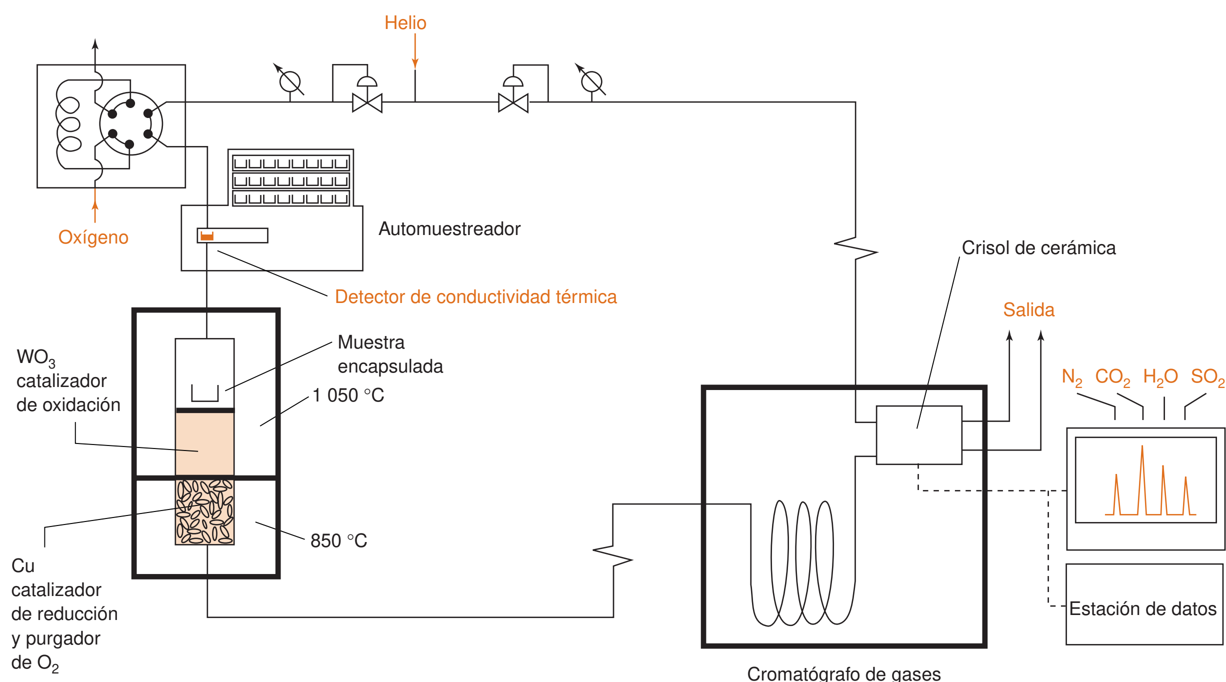


Figura 27.4 Diagrama esquemático de un analizador elemental de C, H, N y S, que usa separación cromatográfica de gases y detección por conductividad térmica. [Adaptado de E. PELLA, «Elemental Organic Analysis. 2. State of the Art», *Am. Lab.,* August 1990, p. 28.]

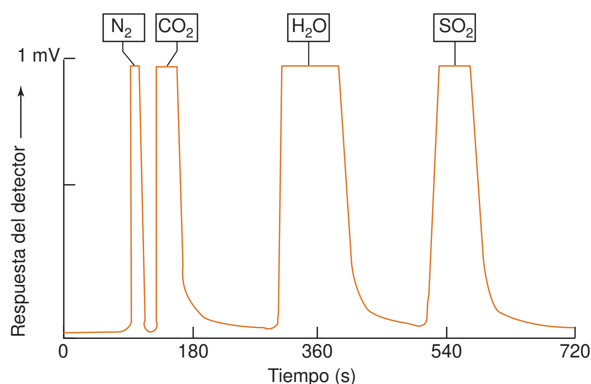


Figura 27.5 Registro por cromatografía de gases de un analizador elemental, que muestra una separación prácticamente completa de los productos de combustión. El área de cada pico (cuando no se salen de escala) es proporcional a la masa de cada producto. [Tomado de E. PELLA, «Elemental Organic Analysis. 2. State of the Art», *Am. Lab.,* August 1990, p. 28.]

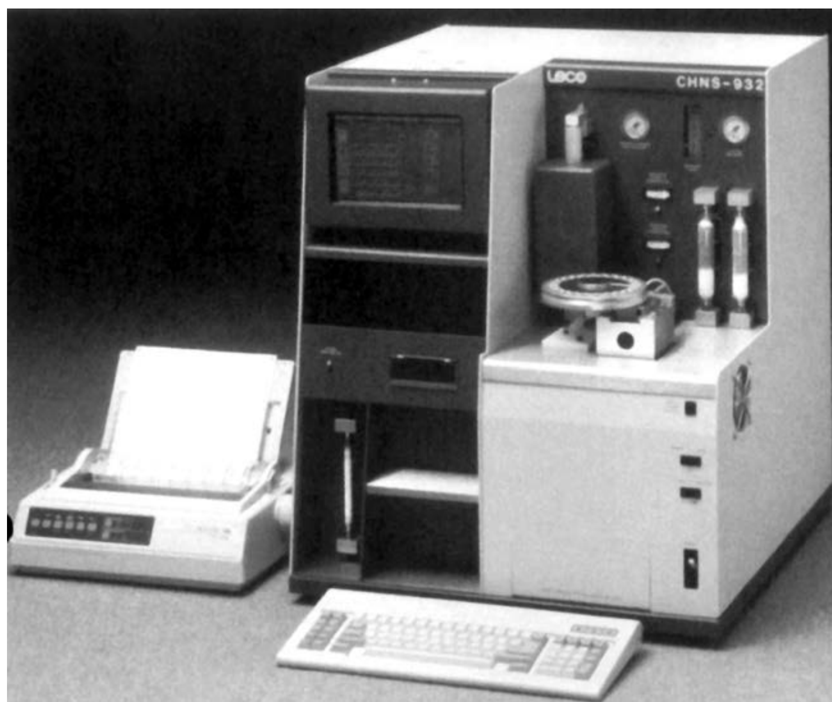


Figura 27.6 Analizador de combustión que utiliza la absorbancia de IR para medir CO_2, H_2O y SO_2, y la conductividad térmica para medir N_2. Tres celdas de IR, separadas y en serie, van equipadas con filtros para aislar las longitudes de onda a la que absorbe cada uno de estos productos. La absorbancia se integra a lo largo del tiempo, a medida que la mezcla de los productos de combustión pasa a través de cada celda. [Cortesia de Leco Corp., St. Joseph, MI.]

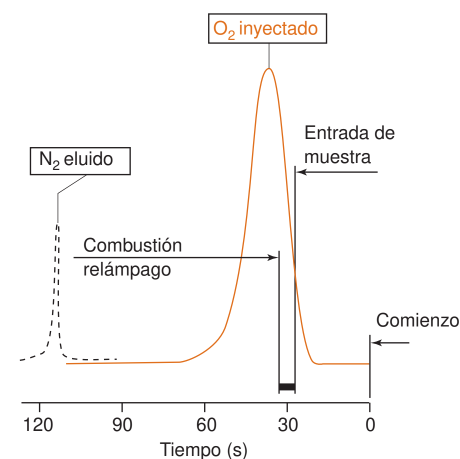


Figura 27.7 Secuencia de operaciones en una combustión dinámica relámpago. [Tomado de E. PELLA, «Elemental Organic Analysis. 1. Historical Developments», *Am. Lab.,* February 1990, p. 116.]

Para realizar una combustión dinámica relámpago se introduce la muestra, dentro de una cápsula de estaño, en un horno previamente calentado, poco después de iniciar la corriente de una mezcla de oxígeno y He, al 50% v de cada uno (figura 27.7). La cápsula de estaño funde a 235 °C, y se oxida instantáneamente a SnO_2, liberando 594 kJ/mol, y calentando la muestra a 1700 °C -1800 °C. Si se introduce la muestra antes de que haya suficiente O_2, la muestra se descompone (por craqueo) antes de su oxidación, lo que minimiza la formación de óxidos de N_2. (Las muestras de líquidos inflamables se introducen antes del oxígeno, para impedir explosiones.)

La cápsula de Sn se oxida a SnO_2, que

1. Libera calor, vaporizando y descomponiendo a la muestra.
2. Utiliza inmediatamente el oxígeno disponible.
3. Asegura que la oxidación de la muestra tenga lugar en fase gaseosa.
4. Actúa como un catalizador de oxidación.

Tabla 27.4 **C, H y N en acetanilida:** $C_6H_5-NHC(=O)CH_3$ (C_8H_9NO)

Elemento	Valor teórico (% p)	Instrumento 1	Instrumento 2
C	71,09	71,17 ± 0,41	71,22 ± 1,1
H	6,71	6,76 ± 0,12	6,84 ± 0,10
N	10,36	10,34 ± 0,08	10,33 ± 0,13

FUENTE: Datos tomados de E. M. HODGE, H. P. PATTERSON, M. C. WILLIAMS y E. S. GLADNEY, *Am. Lab.* June 1991, p. 34. Las incertidumbres son desviaciones estándar a partir de cinco determinaciones replicadas.

Los analizadores que miden C, H y N (no S) usan catalizadores que están mejor adaptados a este proceso. El catalizador de oxidación es Cr_2O_3. A continuación, el gas pasa a través de Co_3O_4 caliente, cubierto de Ag, para absorber halógenos y el azufre. Finalmente, una columna de Cu caliente elimina el exceso de oxígeno.

El análisis de oxígeno precisa otra estrategia. La muestra se descompone térmicamente (por un proceso llamada **pirólisis**) en ausencia de oxígeno añadido. Los productos gaseosos pasan a través de níquel dispersado sobre carbón a 1075 °C, que convierte el oxígeno de la muestra en CO (no CO_2). Otros productos son N_2, H_2, CH_4 y haluros de hidrógeno. Los productos ácidos se absorben en NaOH, y los demás gases se separan y determinan por cromatografía de gases, con un detector de conductividad térmica.

Para analizar compuestos halogenados, la combustión produce CO_2, H_2O, N_2 y HX (X = halógeno). El HX se adsorbe en una disolución acuosa y se valora con iones Ag^+ en un culombímetro (apartado 17.3). Este instrumento mide los electrones producidos (1 electrón por cada Ag^+ durante la reacción completa con HX).

La tabla 27.4 muestra los resultados de cinco análisis consecutivos de acetanilida pura, en dos instrumentos comerciales distintos. Los químicos consideran que un resultado con una incertidumbre de ± 0,3 del porcentaje teórico de un elemento es una buena prueba de que el compuesto tiene la fórmula esperada. Para el N en la acetanilida, ± 0,3 corresponde a un error relativo de 0,3/10,36 = 3%, que no es difícil de alcanzar. Para el carbono, ± 0,3% corresponde a un error relativo de 0,3/71,09 = 0,4% que no es tan fácil de conseguir. La desviación estándar del carbono en el instrumento 1 es 0,41/71,17 = 0,6%, y en el instrumento 2, 1,1/71,22 = 1,5%.

El F_2 es extremadamente reactivo, y por tanto muy peligroso. Sólo se debe manipular con equipos especialmente diseñados para su uso.

Los compuestos de silicio como el SiC, Si_3N_4 y los silicatos (rocas) se pueden analizar por combustión con flúor elemental (F_2) en un recipiente de níquel para producir SiF_4 volátil y compuestos fluorados de cualquier elemento de la tabla periódica, excepto O, N, He, Ne, Ar y Kr.[10] Todos los productos mayoritarios y minoritarios de combustión se pueden medir por espectrometría de masas.

Términos importantes

Absorción
Adsorción
Agente enmascarante
Análisis gravimétrico
Análisis por combustión
Análisis termogravimétrico
Calcinación
Coloide
Coprecipitación
Diálisis
Digestión
Disolución sobresaturada
Doble capa eléctrica
Nucleación
Peptización
Pirólisis
Precipitación homogénea
Precipitante
Recolección
Sustancia higroscópica

Resumen

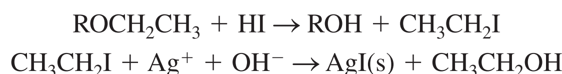
El análisis gravimétrico se basa en la formación de un producto, cuya masa se puede relacionar con la masa del analito. Lo más frecuente es que el ion del analito precipite con un contraión adecuado. Se procura reducir la sobresaturación, y favorecer la formación de partículas grandes, que se filtren con facilidad (y no coloides) para lo cual (1) se eleva la temperatura durante la precipitación, (2) se añaden lentamente los reactivos, mientras se agita vigorosamente, (3) se mantiene un volumen grande de muestra y (4) se usa la precipitación homogénea. Los precipitados normalmente se digieren en las aguas madres en caliente, para favorecer el crecimiento de partículas y la recristalización. Se filtra luego todo el precipitado, y se lava; algunos precipitados se deben lavar con electrolito volátil para impedir la peptización. El producto se calienta hasta sequedad, o se calcina para conseguir una composición estable reproducible. Los cálculos gravimétricos relacionan moles de producto con moles de analito.

En análisis por combustión, se calienta rápidamente un compuesto orgánico en una pequeña cápsula con exceso de oxígeno para dar predominantemente CO_2, H_2O, N_2, SO_2 y HX (haluros de

hidrógeno). Un catalizador de oxidación en caliente completa el proceso, y el cobre caliente elimina el oxígeno en exceso. Para analizar azufre, el cobre también convierte SO_3 en SO_2. Los productos se pueden separar por cromatografía de gases, con detección por conductividad térmica. Algunos instrumentos usan la absorción de IR o reacciones culombimétricas (midiendo electrones en un circuito eléctrico) para medir los productos. El análisis de oxígeno se realiza por pirólisis en ausencia de oxígeno, un proceso que, en última instancia, convierte el oxígeno del compuesto en CO.

Ejercicios

27.A. Se determinaron los grupos etoxilo ($CH_3CH_2O—$) en un compuesto orgánico de masa formal 417 mediante las reacciones

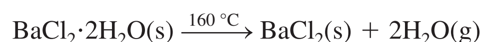


$$ROCH_2CH_3 + HI \rightarrow ROH + CH_3CH_2I$$
$$CH_3CH_2I + Ag^+ + OH^- \rightarrow AgI(s) + CH_3CH_2OH$$

Una muestra de 25,42 mg del compuesto produjo 29,03 mg de AgI. ¿Cuántos grupos etoxilo hay en cada molécula?

27.B. Se disolvió en agua una muestra de 0,649 g que contenía sólo K_2SO_4 (MF 174,27) y $(NH_4)_2SO_4$ (MF 132,14), y se trató con $Ba(NO_3)_2$ para precipitar todo el SO_4^{2-} como $BaSO_4$ (MF 233,40). Hallar el porcentaje en peso de K_2SO_4 en la muestra, si se obtuvo 0,977 g de precipitado.

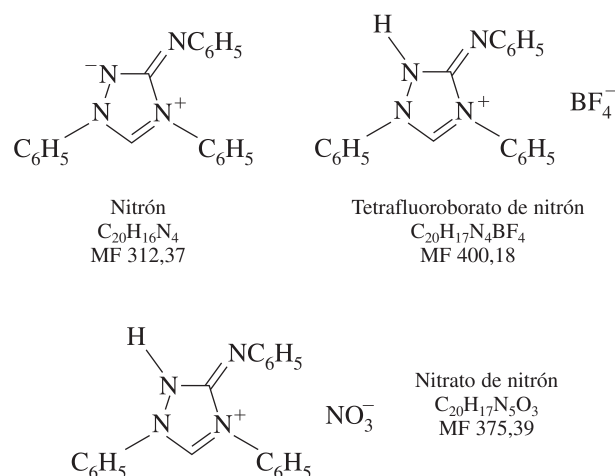
27.C. Se tiene una mezcla de dos sólidos $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (MF 244,26) y KCl (MF 74,551) en una relación desconocida. (La notación $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ significa que el cristal se forma con dos moléculas de agua por cada $BaCl_2$). Cuando la muestra desconocida se calienta a 160 °C durante 1 h se pierde el agua de cristalización.



$$BaCl_2 \cdot 2H_2O(s) \xrightarrow{160\ °C} BaCl_2(s) + 2H_2O(g)$$

Una muestra que inicialmente pesaba 1,783 9 g pesó 1,562 3 g después de calentar. Calcular el porcentaje en peso de Ba, K y Cl en la muestra original.

27.D. Una mezcla que contiene sólo tetrafluoroborato de aluminio, $Al(BF_4)_3$ (MF 287,39) y nitrato magnésico $Mg(NO_3)_2$ (MF 148,31) pesó 0,282 8 g. Se disolvió en HF acuoso al 1% p, y se trató con disolución de nitrón, precipitando una mezcla de tetrafluoroborato de nitrón y nitrato de nitrón, que pesó 1,322 g. Hallar el porcentaje en peso de Mg en la mezcla sólida inicial.



Problemas

Análisis gravimétrico

27.1. ***a)*** ¿Qué diferencia hay entre adsorción y absorción?
b) ¿En qué se diferencia una inclusión de una oclusión?

27.2. Enumerar cuatro propiedades deseables de un precipitado gravimétrico.

27.3. ¿Por qué no es conveniente una sobresaturación relativa alta en una precipitación gravimétrica?

27.4. ¿Qué se puede hacer para disminuir la sobresaturación relativa durante una precipitación?

27.5. ¿Por qué muchos precipitados iónicos se lavan con disolución de electrolito, en lugar de agua pura?

27.6. ¿Por qué es menos conveniente lavar un precipitado de AgCl con disolución acuosa de $NaNO_3$ que con HNO_3?

27.7. ¿Por qué se emplearía una reprecipitación en análisis gravimétrico?

27.8. Explicar en qué consiste un análisis termogravimétrico.

27.9. Una muestra de 50,00 mL de una disolución de NaBr se trata con exceso de $AgNO_3$, precipitando 0,214 6 g de AgBr (MF 187,772). ¿Cuál era la molaridad del NaBr en la disolución?

27.10. Para determinar el contenido de Ce^{4+} en un sólido, se disolvieron 4,37 g, y se trataron con un exceso de yodato para precipitar $Ce(IO_3)_4$. Se recogió el precipitado, se lavó bien, se secó, y se calcinó, obteniéndose 0,104 g de dióxido de Ce (MF 172,114). ¿Qué porcentaje en peso de Ce tenía el sólido de partida?

27.11. Una muestra de 0,050 02 g de piperacina impura contiene un 71,29% en peso de piperacina (MF 86,137). ¿Cuántos gramos de producto se formarán (MF 206,243), si se analiza la muestra de acuerdo con la reacción 27.6?

27.12. Una porción de 1,000 g de una muestra problema produjo 2,500 g de bis(dimetilglioxamato) níquel(II) (MF 288,91), cuando se analizó de acuerdo con la reacción 27.7. Hallar el porcentaje en peso de níquel en la muestra problema.

27.13. Teniendo presente la figura 27.2, nombrar el producto que se forma cuando el salicilato de calcio monohidrato se calienta a 550 °C y a 1000 °C. Usando los pesos moleculares de estos productos, calcular qué masa quedará presumiblemente cuando se calientan 0,635 g de salicilato de calcio monohidrato a 500 °C o a 1000 °C.

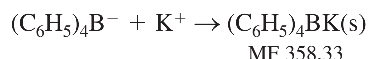
27.14. Un método para determinar carbono orgánico soluble en agua de mar consiste en oxidar la materia orgánica a CO_2 con $K_2S_2O_8$, y después determinar gravimétricamente el CO_2 atrapado en una

columna de amianto recubierto de NaOH. Una muestra de agua que pesaba 6,234 g produjo 2,378 mg de CO_2 (MF 44,010). Calcular las ppm de carbono en el agua del mar.

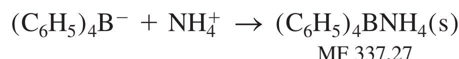
27.15. ¿Cuántos mililitros de disolución alcohólica de dimetilglioxima al 2,15% se deben usar para tener un exceso del 50% del requerido en la reacción 27.7, al analizar 0,998 4 g de acero con un contenido de 2,07% en peso de Ni? Suponer que la densidad de la disolución de dimetilglioxima es 0,790 g/mL.

27.16. Se trituraron y mezclaron bien 20 pastillas dietéticas de Fe con un total de masa de 22,131 g. Del polvo obtenido, se disolvieron 2,998 g en HNO_3, y se calentó la disolución para transformar todo el hierro en Fe^{3+}. Añadiendo NH_3, se precipitó cuantitativamente el Fe en forma de $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$, que calcinado dio 0,264 g de Fe_2O_3 (MF 159,69). ¿Cuál era el contenido medio de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (MF 278,01) de una tableta?

27.17. Se disolvió una muestra de 1,475 g formada por NH_4Cl (MF 53,492), K_2CO_3 (MF 138,21) y material inerte, y se obtuvo una disolución de 0,100 L. Una alícuota de 25,0 mL de esta disolución, una vez acidificada, se trató con un exceso de tetrafenilborato de sodio, $Na^+B(C_6H_5)_4^-$, para precipitar completamente el K^+ y NH_4^+:



$$(C_6H_5)_4B^- + K^+ \rightarrow \underset{\text{MF 358,33}}{(C_6H_5)_4BK(s)}$$



$$(C_6H_5)_4B^- + NH_4^+ \rightarrow \underset{\text{MF 337,27}}{(C_6H_5)_4BNH_4(s)}$$

El precipitado resultante pesó 0,617 g. Una alícuota de 50,0 mL de la disolución se alcalinizó, y se calentó para eliminar todo el amoniaco:

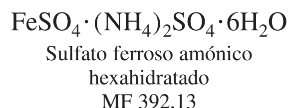


$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3(g) + H_2O$$

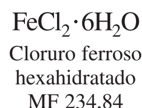
A continuación se acidificó, y se trató con tetrafenilborato de sodio, dando 0,554 g de precipitado. Hallar el porcentaje en peso de NH_4Cl y K_2CO_3 en el sólido de partida.

27.18. Una mezcla que contenía sólo Al_2O_3 (MF 101,96) y Fe_2O_3 (MF 159,69) pesó 2,019 g. Cuando se calentó en corriente de H_2, el Al_2O_3 permaneció invariable, pero el Fe_2O_3 se convirtió en Fe metálico y H_2O (g). Si el residuo pesó 1,774 g, ¿cuál era el porcentaje en peso de Fe_2O_3 en la mezcla original?

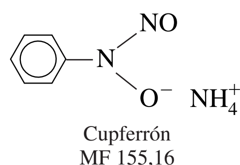
27.19. Una mezcla sólida, que pesó 0,548 5 g y que contenía sólo sulfato ferroso amónico y cloruro ferroso, se disolvió en H_2SO_4 1 M, se oxidó con H_2O_2 a Fe^{3+}, y se precipitó con cupferrón. El complejo de cupferrón férrico se calcinó produciendo 0,167 8 g de óxido férrico, Fe_2O_3 (MF 159,69). Calcular el porcentaje en peso de cloruro en la muestra original.



$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$
Sulfato ferroso amónico hexahidratado
MF 392,13



$FeCl_2 \cdot 6H_2O$
Cloruro ferroso hexahidratado
MF 234,84



Cupferrón
MF 155,16

27.20. *Propagación de errores.* Se disolvió en agua una mezcla que contenía sólo nitrato de plata y nitrato mercurioso, y se trató con exceso de hexacianocobaltato(III) sódico, $Na_3[Co(CN)_6]$, para precipitar las dos sales de hexacianocobaltato.

$AgNO_3$	MF 169,873
$Ag_3[Co(CN)_6]$	MF 538,643
$Hg_2(NO_3)_2$	MF 525,19
$(Hg_2)_3[Co(CN)_6]_2$	MF 1 633,62

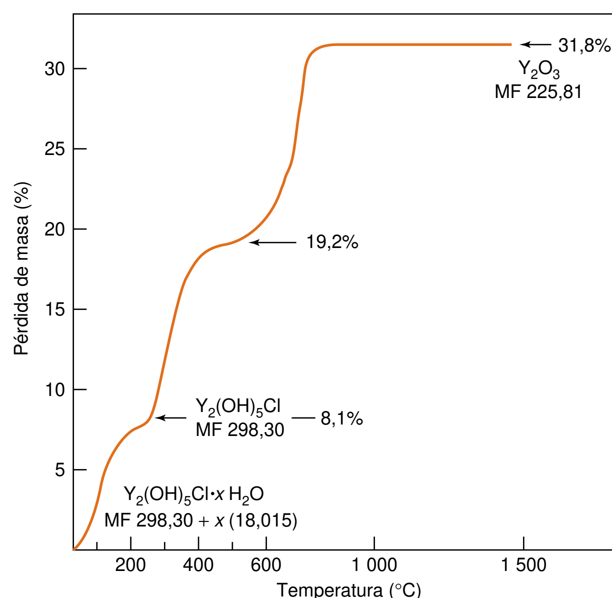
a) La muestra desconocida pesó 0,432 1 g, y el producto 0,451 5 g. Hallar el porcentaje en peso del nitrato de plata en el problema. *Precaución.* En este tipo de cálculos, mantener en la calculadora todos los dígitos, o de lo contrario se pueden cometer importantes errores de redondeo. No redondear hasta el final de los cálculos.

b) No es probable que un analista, por experimentado que sea, cometa un error menor del 0,3%, al aislar un precipitado. Suponer que no hay apenas error en ningún valor excepto en la masa del producto. Suponer que la masa del producto tiene una incertidumbre del 0,30%. Calcular la incertidumbre relativa de la masa del nitrato de plata en la muestra problema.

27.21. La curva termogravimétrica adjunta muestra la pérdida de masa del $Y_2(OH)_5Cl \cdot xH_2O$ al calentarlo. En el primer paso se pierde el agua de hidratación, produciéndose una pérdida de masa de ~8,1%. Después del segundo paso de descomposición, se pierde un 19,2% de la masa original. Finalmente, se estabiliza la composición en Y_2O_3 por encima de 800 °C.

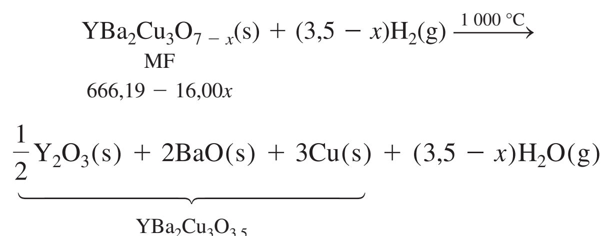
a) Hallar el valor de x en la fórmula $Y_2(OH)_5Cl \cdot xH_2O$. Como la pérdida de 8,1% de masa no está exactamente definida en este análisis, usar una pérdida total de masa de 31,8% en los cálculos.

b) Sugerir una fórmula para el material que queda en la zona estabilizada correspondiente a un 19,2% de pérdida de masa. Asegurarse de que las cargas de todos los iones de la fórmula suman 0. El catión es Y^{3+}.



Análisis termogravimétrico de $Y_2(OH)_5Cl \cdot xH_2O$. [De T. Hours, P. Bergez, J. Charpin, A. Larbot, C. Guizard y L. Cot, «Preparation and Characterization of Yttrium Oxide by a Sol-Gel Process», *Ceramic Bull.* **1992**, *71*, 200.]

27.22. Cuando se calienta en corriente de H_2 el *superconductor de alta temperatura* óxido de cobre de bario y de itrio (ver el principio del capítulo 16 y el recuadro 16.2), el sólido que queda a 1000 °C es una mezcla de Y_2O_3, BaO y Cu. El material de partida tiene la fórmula $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, en la cual la estequiometría del oxígeno varía entre 7 y 6,5 (x va de 0 a 0,5)



a) *Análisis termogravimétrico.* Cuando se analizan de este modo 37,397 mg del superconductor, quedan 31,661 mg de sólido, después de calentar a 1000 °C. Hallar el valor de x en la fórmula $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ del material de partida.

b) *Propagación de errores.* Suponiendo que la incertidumbre de cada masa en ***a*** es ± 0,002 mg, hallar la incertidumbre del valor de x.

27.23. *El trabajador desaparecido dentro de una cuba.*[11] Hace un tiempo un trabajador de una fábrica de colorantes cayó dentro de una cuba que contenía una mezcla concentrada caliente de ácidos nítrico y sulfúrico. Se disolvió completamente. Puesto que ninguno fue testigo del accidente, fue necesario probar que cayó, para que la esposa pudiese cobrar el dinero del seguro. El hombre pesaba 70 kg, y un cuerpo humano contiene alrededor de 6,3 partes por mil de fósforo. Se determinó el contenido en fósforo del ácido de la cuba, para ver si contenía un cuerpo humano disuelto.

a) La cuba contenía $8,00 \times 10^3$ litros de líquido, de los cuales se analizaron 100,0 mL. Si hubiera caído el hombre en la cuba ¿qué cantidad de fósforo se podría esperar en los 100,0 mL?

b) Se trató una muestra de 100,0 mL con reactivo molibdato y se obtuvo un precipitado de fosfomolibdato amónico $(NH_4)_3[P(Mo_{12}O_{40})]\cdot 12H_2O$. Se secó el precipitado a 110 °C para eliminar el agua de hidratación, y luego a 400 °C, hasta que se alcanzó un peso constante correspondiente a la fórmula $P_2O_5\cdot 24MoO_3$, que pesó 0,371 8 g. Cuando se trató de la misma manera una mezcla pura de los mismos ácidos (no tomados de la cuba) se obtuvo 0,033 1 g de $P_2O_5\cdot 24MoO_3$ (MF 3 596,46). Esta *determinación de blanco* da la cantidad de fósforo presente en los reactivos utilizados. El $P_2O_5\cdot 24MoO_3$ que podría proceder del hombre disuelto es por tanto 0,371 8 − 0,033 1 = 0,338 7 g. ¿Cuánto fósforo había presente en la muestra de 100,0 mL? ¿Concuerda esta cantidad con la suposición del hombre disuelto?

Análisis por combustión

27.24. ¿Qué diferencia hay entre combustión y pirólisis?

27.25. ¿Qué función tiene el WO_3 y el Cu en la figura 27.4?

27.26. ¿Por qué se usa el estaño para contener la muestra en análisis por combustión?

27.27. ¿Por qué se introduce la muestra en un horno previamente calentado, antes que la concentración de oxígeno alcance su máximo en la figura 27.7?

27.28. Escribir una ecuación ajustada de la combustión de ácido benzoico, C_6H_5COOH, para dar CO_2 y H_2O. ¿Cuántos miligramos de CO_2 y de H_2O se producirán por combustión de 4,635 mg de ácido benzoico?

27.29. Escribir una ecuación ajustada de la combustión del $C_8H_7Mo_2SBrCl$ en un analizador elemental de C, H, N y S.

27.30. El análisis por combustión de un compuesto que se sabía contenía sólo C, H, N y O demostró que contiene 46,21% p de C, 9,02% p de H, 13,74% p de N, y por diferencia, 100 − 46,21 − 9,02 −13,74 = 31,04% p de O. Esto significa que 100 g de una muestra problema contiene 46,21 g de C, 9,02 de H, etc. Hallar la relación atómica C:H:N:O y expresar esto en la forma de una relación razonable mínima de números enteros.

27.31. Una mezcla que pesaba 7,290 mg contenía sólo ciclohexano, C_6H_{12} (MF 84,161), y oxirano, C_2H_4O (MF 44,053). Cuando se analizó la mezcla por por combustión, se obtuvieron 21,999 mg de CO_2 (MF 44,010). Hallar el % de oxirano en la mezcla.

27.32. Usar las incertidumbres del instrumento 1 de la tabla 27.4. para estimar las incertidumbres de los coeficientes estequiométricos de la fórmula $C_8H_{h\pm x}N_{n\pm y}$

27.33. Un modo de determinar azufre es por análisis de combustión, mediante la cual se obtiene una mezcla de SO_2 y SO_3, que se hacen pasar través de H_2O_2 para convertir a los dos óxidos en H_2SO_4, valorándose éste a continuación con una base estándar. Cuando se quemaron 6,123 mg de una sustancia, el H_2SO_4 consumió en su valoración 3,01 mL de NaOH 0,015 76 M. ¿Cuál es el % en peso de azufre en la muestra?

27.34. *Estadística de la coprecipitación.*[12] En un primer análisis, 200,0 mL de una disolución, que contenía 10,0 mg de SO_4^{2-} (procedente de Na_2SO_4), se trataron con un exceso de disolución de $BaCl_2$, para precipitar $BaSO_4$, junto con algo de Cl^- coprecipitado. Para calcular cuánto Cl^- había coprecipitado, se disolvió el precipitado en 35 mL de H_2SO_4 del 98% p, y se calentó a ebullición para liberar el HCl, que se eliminó burbujeando N_2 a través del H_2SO_4. La corriente de HCl/N_2 se pasó por una disolución de un reactivo, que reacciona con el Cl^- dando un producto coloreado, que se midió a continuación. Diez ensayos replicados dieron como resultado: 7,8, 9,8, 7,8, 7,8, 7,8, 7,8, 13,7, 12,7, 13,7 y 12,7 micromoles de Cl^-. Se realizó un segundo análisis idéntico al primero, excepto que los 200,0 mL de disolución contenían también 6,0 g de Cl^- (procedente de NaCl). Diez ensayos replicados dieron 7,8, 10,8, 8,8, 7,8, 6,9, 8,8, 15,7, 12,7, 13,7 y 14,7 micromoles de Cl^-.

a) Hallar la media, la desviación estándar y el intervalo de confianza del 95% de Cl^- en cada análisis.

b) ¿Hay diferencia significativa entre los dos análisis? ¿Qué quiere decir eso?

c) Si no hubiera coprecipitado, ¿qué masa de $BaSO_4$ (MF 233,39) se hubiera obtenido?

d) Si el producto coprecipitado fuera $BaCl_2$ (MF 208,23), ¿cuál sería la masa media del precipitado ($BaSO_4 + BaCl_2$) en el análisis 1? ¿Cuál es la diferencia de porcentaje respecto al obtenido en ***c***?

Prácticas de laboratorio

S. S. Clareen, S. R. Marshall, K. E. Price, M. B. Royall, C. H. Yoder y R. W. Schaeffer, «The Synthesis and Analysis of Ammine Complexes of Copper and Silver Sulfate», *J. Chem. Ed.,* **2000**, *77*, 904.

J. D. Willey, G. B. Avery, Jr., J. J. Manock, S. A. Skrabal y C. F. Stehman, «Chemical Analysis of Soils», *J. Chem. Ed.,* **1999**, *76*, 1693.

N. Carmosini, S. Ghoreshy y M. C. Koether, «The Gravimetric Analysis of Nickel Using a Microwave Oven», *J. Chem. Ed.,* **1997**, *74*, 986.

N. H. Snow, M. Dunn y S. Patel, «Determination of Crude Fat in Food Products by Supercritical Fluid Extraction and Gravimetric Analysis», *J. Chem. Ed.,* **1997**, *74*, 1108.

T. M. Harris, «Revitalizing the Gravimetric Determination in Quantitative Analysis Laboratory», *J. Chem. Ed.,* **1995**, *72*, 355.

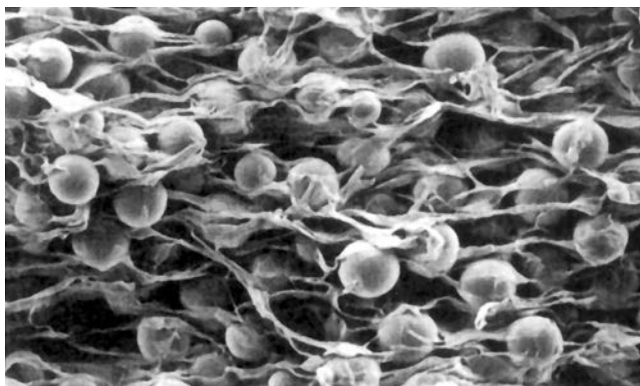
R. Q. Thompson y M. Ghadiali, «Microwave Drying of Precipitates for Gravimetric Analysis», *J. Chem. Ed.,* **1993**, *70*, 170.

J. O. Hill y R. J. Magee, «Advanced Undergraduate Experiments in Thermoanalytical Chemistry», *J. Chem. Ed.,* **1988**, *65*, 1024.

Preparación de muestra

28

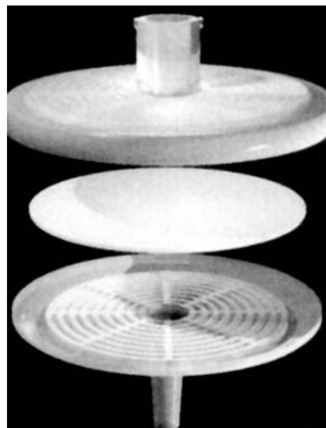
Membranas de extracción



¿Están vivas? Esferas de intercambio iónico, embebidas dentro una membrana de politetrafluoretileno. [Con autorización de - Bio-Rad Laboratories, Hercules, CA.]



Cartuchos de extracción en fase sólida. [Con autorización de Alltech Associates, Deerfield, IL.]



Membranas de extracción en fase sólida. [Con autorización de Alltech Associates, Deerfield, IL.]

Los analitos que interesa determinar o las impurezas no deseadas, que se encuentran en muestras líquidas, se pueden aislar por extracción en fase sólida, mediante una membrana que contiene alguna fase estacionaria de las que se usan en cromatografía de líquidos de alta eficacia. La microfotografía de arriba muestra pequeñas esferas de intercambio iónico, de 25 μm de diámetro, dentro de una membrana esponjosa de politetrafluoretileno (teflón). La membrana es un disco circular, que se adapta a un porta de plástico, como se ve en la parte superior derecha, y que se adapta a una jeringa. Para realizar una extracción, basta pasar la disolución a través del disco con ayuda de una jeringa.

Un «sándwich» formado por una membrana de intercambio catiónico cargada con H^+ y por una membrana de intercambio aniónico cargada con OH^- sirve para desionizar una disolución, porque todos los cationes que entran se intercambian con los protones, y todos los aniones que entran se intercambian con los OH^-. Una membrana de intercambio catiónico cargada con Ag^+ elimina selectivamente los haluros (X^-) de una muestra, formando $AgX(s)$ en la membrana. Una membrana de intercambio catiónico cargada con Ba^{2+} elimina selectivamente los sulfatos formando $BaSO_4(s)$.

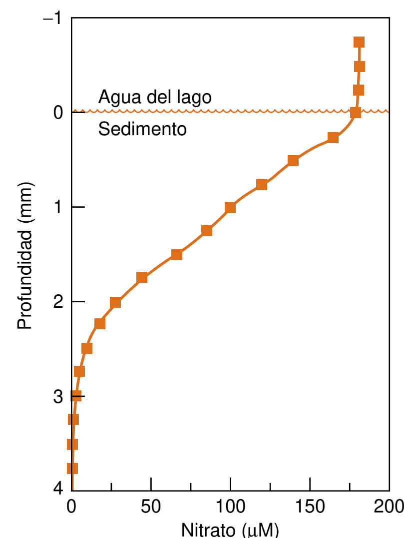


Figura 28.1 Perfil en profundidad del nitrato contenido en un sedimento del lago de agua dulce Sobygard, en Dinamarca. Un perfil semejante se observa en los sedimentos marinos. Las medidas se hicieron con un *biosensor* que contenía bacterias vivas, que convierten NO_3^- en N_2O, que luego se mide amperométricamente por reducción en un cátodo de plata. [Tomado de L. H. LARSEN, T. KJÆR y N. P. REVSBECH, «A Microscale NO_3^- Biosensor for Environmental Applications», *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 3527.]

Heterogéneo: de composición diferente de un punto a otro del material

Homogéneo: de la misma composición en cualquier punto del material

Un análisis químico carece de sentido si no se parte de una muestra adecuada. Para medir el colesterol en el esqueleto de un dinosaurio o el herbicida en un cargamento de naranjas se debe tener una estrategia para seleccionar una *muestra representativa* de un *lote* heterogéneo (o de todo el material de interés). La figura 28.1 muestra que la concentración de nitrato en un sedimento en el fondo de un lago disminuye en dos órdenes de magnitud en los primeros 3 mm debajo de la superficie. Si se quiere determinar nitratos en el sedimento, hay una gran diferencia si se selecciona una muestra que está a 1 metro de profundidad, o si se toman 2 mm de la parte superior del sedimento. El **muestreo** es el proceso de seleccionar una muestra representativa para hacer el análisis.[1] Además, de ordinario, las muestras reales necesitan algún grado de *preparación de muestra,* para eliminar las sustancias que interfieren en la determinación del analito de interés, y, a veces, para convertir el analito en una forma adecuada para el análisis.

La terminología referente al muestreo y preparación de la muestra se indica en la figura 28.2. Un lote es todo el material (el esqueleto del dinosaurio, el cargamento de naranjas, etc.) del cual se toman las muestras. Una *muestra global* (también llamada *muestra bruta*) es la parte del lote que se toma para hacer el análisis, o para guardarla (para futuros controles). La muestra global debe ser representativa del lote, y su selección es crítica para producir un análisis válido. El recuadro 0.1 proporciona una estrategia para muestrear materiales heterogéneos.

A partir de una muestra global representativa se preparan *muestras de laboratorio,* más pequeñas y homogéneas, que deben tener la misma composición que la muestra global.[2] Por ejemplo, se puede obtener una muestra de laboratorio triturando toda una muestra global sólida, convirtiéndola así en un polvo fino, que se mezcla bien y se guarda en un recipiente adecuado hasta su posterior análisis. Para hacer los análisis individuales se utilizan pequeñas porciones (llamadas *alícuotas*) de esa muestra del laboratorio para hacer los análisis individuales. La *preparación de la muestra* es el conjunto de pasos necesarios para convertir una muestra global en una forma adecuada para hacer el análisis químico.

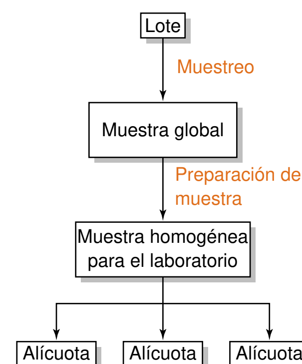


Figura 28.2 El *muestreo* es el proceso de seleccionar una muestra global o bruta representativa del lote. *Preparación de muestra* es el proceso de convertir la muestra global en una muestra homogénea para el laboratorio. La preparación de muestra también designa los pasos que se siguen para eliminar las especies interferentes o para concentrar el analito.

Además de escoger juiciosamente una muestra, se debe guardar con cuidado. La composición puede variar con el tiempo una vez tomada, a causa de los cambios químicos, su posible alteración en contacto con el aire, o interacción de la muestra con el recipiente. El vidrio es un intercambiador iónico notable, que puede alterar las concentraciones de iones traza que se encuentren en la disolución y por este motivo se suelen usar botellas de plástico (especialmente teflón). Aun así, estos materiales pueden absorber cantidades traza de analitos. Por ejemplo, una disolución de $HgCl_2$ 0,2 μM perdió entre un 40 y 95% de su concentración después de estar 4 horas en recipientes de polietileno. Una disolución de Ag^+ 2 μM en una botella de teflón perdió el 2% de su concentración en un día, y un 28% en un mes.[3]

Los recipientes de plástico deben lavarse bien antes de usarlos. La tabla 28.1 indica que el manganeso en muestras de suero sanguíneo puede aumentar en un factor de 7 cuando se guarda en recipientes de polietileno no lavados antes de hacer el análisis. Las agujas de acero son una fuente inevitable de contaminación metálica en análisis bioquímico.

El *análisis de trazas* es particularmente difícil. Un estudio del mercurio en el lago Michigan encontró concentraciones próximas a 1,6 pM ($1,6 \times 10^{-12}$ M), que son *dos órdenes de magnitud* inferiores a las concentraciones observadas en muchos estudios anteriores.[4] Se concluyó que todos los investigadores anteriores habían contaminado inadvertidamente sus muestras. Una investigación sobre los procedimientos de trabajo para determinar plomo en ríos estudió la influencia de la forma de recoger la muestra, de los recipientes utilizados, el cuidado durante el transporte desde el lugar de origen al laboratorio, las técnicas de filtración, los conservantes químicos y los procedimientos de preconcentración.[5] Cada paso que se apartaba del procedimiento mejor establecido *duplicaba* la concentración aparente de plomo en el agua del río. Los laboratorios destinados a análisis de trazas deben extremar la limpieza, y estar dotados de una instalación para filtrar el aire. Incluso con las máximas precauciones, la precisión del análisis de trazas es cada vez peor, a medida que disminuye la concentración del analito que se intenta medir (recuadro 29.1).

«Si no se conoce con certeza la historia completa de una muestra, se debe advertir al analista que no pierda su tiempo en analizarla.»[6] En el diario de laboratorio debe constar cómo se tomó la muestra, cómo se almacenó y cómo se trató, de la misma manera que se anota cómo se analizó.

Tabla 28.1 Concentración de manganeso en suero almacenado en recipientes de polietileno lavado y no lavado

Recipiente[a]	Mn (ng/mL)
No lavado	0,85
No lavado	0,55
No lavado	0,20
No lavado	0,67
Media	0,57 ± 0,27
Lavado	0,096
Lavado	0,018
Lavado	0,12
Lavado	0,10
Media	0,084 ± 0,045

a. Los recipientes lavados se enjuagaron con agua bidestilada, obtenida en material de cuarzo, que está más libre de impurezas que si se utiliza un aparato de vidrio.

FUENTE: J. VERSIECK, *Trends Anal. Chem.*, **1983**, *2*, 110.

28.1 Estadística del muestreo[7]

En el caso de errores aleatorios, la varianza total, s_o^2, es la suma de la varianza del procedimiento analítico, s_a^2, y la varianza de la operación de muestreo, s_m^2:

Varianza = (desviación estándar)²

Aditividad de varianzas:

$$s_o^2 = s_a^2 + s_m^2 \quad (28.1)$$

$$\text{varianza total} = \text{varianza analítica} + \text{varianza de muestreo}$$

Si cualquiera de las dos varianzas es suficientemente menor que la otra, no vale la pena intentar reducir la menor de ellas. Por ejemplo, si s_m es 10%, y s_a es 5%, la desviación estándar total es 11% ($\sqrt{0,10^2 + 0,05^2} = 0,11$). Un procedimiento más caro, y más largo que reduzca s_a a 1%, mejora s_0 sólo de 11% a 10% ($\sqrt{0,10^2 + 0,01^2} = 0,10$).

Origen de la varianza de muestreo

Para entender la naturaleza de la incertidumbre al seleccionar una muestra para su análisis, consideremos una mezcla al azar de dos clases de partículas sólidas. La teoría de probabilidad nos permite prever la probabilidad de que una muestra tomada al azar tenga la misma composición que la muestra total. Puede sorprender la cantidad de muestra que se debe tomar para hacer un análisis exacto.[8]

Supongamos que la mezcla contiene n_A partículas de tipo A, y n_B partículas de tipo B. Las probabilidades de extraer A o B de la mezcla son

$$p = \text{probabilidad de extraer a A} = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad (28.2)$$

$$q = \text{probabilidad de extraer a B} = \frac{n_B}{n_A + n_B} = 1 - p \quad (28.3)$$

Si se toman al azar n partículas, se sabe, por la distribución binomial, que el número esperado de partículas de tipo A es np, y la desviación estándar de muchas extracciones es:

Desviación estándar en la operación de muestreo:

$$\sigma_n = \sqrt{npq} \tag{28.4}$$

Ejemplo Estadística de la extracción de partículas

Una mezcla contiene un 1% de partículas de KCl y un 99% de partículas de KNO_3. Si se extraen 10^4 partículas, ¿cuántas partículas de KCl se espera que tenga la extracción y cuál será la desviación estándar si el experimento se repite muchas veces?

SOLUCIÓN El número esperado es

$$\text{Número esperado de partículas de KCl} = np = (10^4)(0{,}01) = 100 \text{ partículas}$$

Y la desviación estándar será

$$\text{Desviación estándar} = \sqrt{npq} = \sqrt{(10^4)(0{,}01)(0{,}99)} = 9{,}9$$

La desviación estándar $\sqrt{npq}$ se aplica a las dos clases de partículas. La desviación estándar es 9,9% del número esperado de partículas de KCl, pero sólo del 0,1% del número esperado de partículas de KNO_3 ($nq = 9900$). Si se desea saber cuánto nitrato hay en la mezcla, probablemente esta muestra es suficiente. Para la determinación de cloruro, una incertidumbre del 9,9% puede que no sea aceptable.

¿Qué cantidad de muestra son 10^4 partículas? Supongamos que las partículas son esferas de un diámetro de 1 mm. El volumen de una esfera de un diámetro de 1 mm es $\frac{4}{3}\pi(0{,}5 \text{ mm})^3 = 0{,}524$ μL. La densidad del KCl es 1,984 g/mL, y la del KNO_3 es 2,109 g/mL, de modo que la densidad media de la mezcla es $(0{,}01)(1{,}984) + (0{,}99)(2{,}109) =$ 2,108 g/mL. La masa de la mezcla que contiene un total de 10^4 partículas es $(10^4)(0{,}524 \times 10^{-3} \text{ mL})(2{,}108 \text{ g/mL}) = 11{,}0$ g. *Si se toman porciones de 11,0 g de la muestra de laboratorio, ¡la desviación estándar esperada del muestreo de cloruro es de 9,9%!* La desviación estándar de muestreo del nitrato será sólo del 0,1%.

La desviación estándar del cloruro es sorprendentemente alta.

¿Cómo se puede preparar una mezcla de partículas de diámetro de 1 mm? Se puede hacer esa mezcla triturando partículas más grandes, y pasándolas por un tamiz de 16 mallas, cuyas aberturas son cuadrados de 1,18 mm de lado (tabla 28.2). Las partículas, que pasan a través de este tamiz, se hacen pasar luego a través de un tamiz de 20 mallas, cuya abertura es de 0,85 mm, y el material que no pasa es el que se retiene como muestra. Este

Tabla 28.2 Tamices de ensayo estándar

Número del tamiz	Abertura de la malla (mm)	Número del tamiz	Abertura de la malla (mm)
5	4,00	45	0,355
6	3,35	50	0,300
7	2,80	60	0,250
8	2,36	70	0,212
10	2,00	80	0,180
12	1,70	100	0,150
14	1,40	120	0,125
16	1,18	140	0,106
18	1,00	170	0,090
20	0,850	200	0,075
25	0,710	230	0,063
30	0,600	270	0,053
35	0,500	325	0,045
40	0,425	400	0,038

EJEMPLO: Las partículas designadas como de malla 50/100 pasan a través de un tamiz de malla 50, y son retenidas por uno de malla 100. Su tamaño está en el intervalo 0,150-0,300 mm.

procedimiento proporciona partículas cuyos diámetros van de 0,85 a 1,18 mm. A este intervalo de tamaños se le llama malla 16/20.

Supongamos que usamos partículas mucho más finas, de un tamaño de malla 80/120 (diámetro medio = 152 μm, volumen medio = 1,84 nL). En este caso, la masa que contiene 10^4 partículas se reduce de 11,0 a 0,038 8 gramos. Se podría analizar una muestra mayor para reducir la incertidumbre de muestreo para el cloruro.

Ejemplo Reducción de la incertidumbre de muestra al tomar porciones mayores para hacer el ensayo

¿Cuántos gramos de una muestra de malla 80-100 se necesitan para reducir la incertidumbre de muestreo de cloruro al 1%?

SOLUCIÓN Se pregunta por una desviación estándar de 1% de un número de partículas de KCl (= 1% de *np*):

$$\sigma_n = \sqrt{npq} = (0{,}01)np$$

Usando $p = 0{,}01$ y $q = 0{,}99$, se obtiene que $n = 9{,}9 \times 10^5$ partículas. Si el volumen de una partícula es 1,84 nL y la densidad media 2,108 g/mL, la masa necesaria para tener una incertidumbre de muestreo de cloruros 1% es:

$$\text{Masa} = (9{,}9 \times 10^5 \text{ partículas})\left(1{,}84 \times 10^{-6}\frac{\text{mL}}{\text{partícula}}\right)\left(2{,}108\frac{\text{g}}{\text{mL}}\right) = 3{,}84 \text{ g}$$

Incluso con un diámetro de partícula medio de 152 μm, debemos analizar 3,84 g, para reducir la incertidumbre de muestreo al 1%. No vale la pena, pues, usar un método analítico caro, de una precisión de 0,1%, porque la incertidumbre total será aún del 1% debido a la incertidumbre de muestreo.

No sirve de nada reducir la incertidumbre de la determinación analítica si la incertidumbre de muestreo es alta, y viceversa.

La incertidumbre de muestreo se origina por la naturaleza aleatoria de la extracción de partículas de la mezcla. Si la mezcla es un líquido y las partículas son moléculas, hay alrededor de 10^{22} partículas/mL. No se necesitará mucho volumen de una disolución homogénea para reducir el error de muestreo a un valor despreciable. Sin embargo, los sólidos deben reducirse a pequeñas dimensiones, y se deben usar un gran cantidad de muestra, para asegurar que la varianza de muestreo sea pequeña. La molienda inevitablemente contamina la muestra con material procedente del aparato con que se muele.

La tabla 28.3 ilustra otro problema que tienen los materiales heterogéneos. Un mineral de Ni se tritura hasta partículas pequeñas, que se tamizan y analizan. Algunas partes del mineral, que son deficitarias en Ni, son difíciles de triturar, y, por consiguiente es posible que las partículas mayores no tengan la misma composición química que las menores. Es, pues, necesario moler todo el mineral a polvo fino, para asegurarse que se obtiene una muestra representativa.

Tabla 28.3 Contenido en Ni de mineral triturado

Tamaño de malla de las partículas	Contenido en Ni (% p)
<230	13,52 ± 0,69
120/230	13,20 ± 0,74
25/120	13,22 ± 0,49
10/25	10,54 ± 0,84
>10	9,08 ± 0,69

La incertidumbre es de ±1 desviación estándar.

FUENTE: J. G. DUNN, D. N. PHILLIPS y W. VAN BRONSWIJK, «An Exercise to Illustrate the Importance of Sample Preparation in Analytical Chemistry», *J. Chem. Ed.*, **1997**, *74*, 1188.

Elección del tamaño de la muestra

Un polvo bien mezclado que contiene KCl y KNO_3 es un ejemplo de material heterogéneo, cuya composición varía al azar de un punto a otro. *¿Cuánta mezcla aleatoria se debe analizar para reducir la varianza de muestreo de un análisis a un valor deseado?*

Para contestar a esta pregunta, consideremos la figura 28.3, que muestra los resultados de un muestreo del radioisótopo ^{24}Na en el hígado humano. El tejido se *homogeneizó* en un mezclador, aunque no se obtuvo una muestra verdaderamente homogénea, sino una suspensión de pequeñas partículas en agua. El número medio de impulsos radiactivos, por segundo y por gramo de muestra, fue alrededor de 237. Cuando la cantidad de muestra tomada para un análisis fue de unos 0,09 g, la desviación estándar (indicada en el diagrama por las barras de error) fue de ±31 cuentas, por segundo y gramo de homogeneizado, lo que representa ±13,1% del valor medio (237). Cuando el tamaño de muestra aumentó a alrededor de 1,3 g, la desviación estándar disminuyó a ±13 cuentas/(s·g), o sea, ±2,0% de la media.

La ecuación 28.4 nos dice que cuando se extraen *n* partículas de una mezcla de dos clases de partículas (como son las partículas de tejido de hígado y las gotitas de agua), la

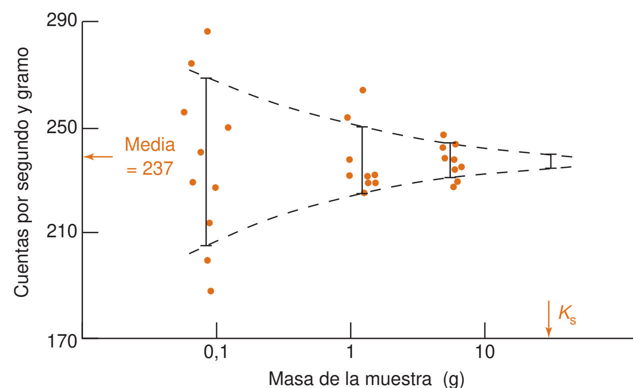


Figura 28.3 Diagrama de muestreo de resultados experimentales al analizar el isótopo 24 del sodio en un homogeneizado de hígado. Los puntos son valores experimentales, y las barras de error corresponden a ±1 la desviación estándar alrededor de la media. Advertir que la escala en abscisas es logarítmica. [Tomado de B. Kratochvil y J. K. Taylor, «Sampling for Chemical Analysis», *Anal. Chem.*, **1981**, *53*, 925A; National Bureau of Standards Internal Report 80-2164, 1980, p. 66.]

desviación estándar del muestreo será $\sigma_n = \sqrt{npq}$, donde p y q son la fracción de cada clase de partícula. La desviación estándar relativa es $\sigma_n/n = \sqrt{npq}\,/n = \sqrt{pq/n}$. La varianza relativa, $(\sigma_n/n)^2$, es por consiguiente

$$\text{Varianza relativa} \equiv R^2 = \left(\frac{\sigma_n}{n}\right)^2 = \frac{pq}{n} \Rightarrow nR^2 = pq \qquad (28.5)$$

Observando que la masa de muestra tomada, m, es proporcional al número de partículas extraídas, podemos escribir la ecuación 28.5 de esta otra forma

Constante de muestreo: $$mR^2 = K_s \qquad (28.6)$$

donde R es la desviación estándar relativa (expresada como porcentaje, y K_s se llama *constante de muestreo*. K_s es la masa de muestra necesaria para reducir la desviación estándar de muestreo relativa a un 1%.

Veamos si la figura 28.3 se ajusta a la ecuación 28.6. La tabla 28.4 muestra que mR^2 es, aproximadamente, constante en muestras grandes, pero la concordancia es pobre en muestras muy pequeñas (0,09 g). Si se atribuye la falta de concordancia a la variación de muestreo aleatorio cuando la masa es baja, se podría aceptar que $K_s \approx 36$ g en la ecuación 28.6. Este valor es la media de los valores deducidos de las muestras de 1,3 y 5,8 g de la tabla 28.4.

Tabla 28.4 Cálculo de la constante de muestreo de la figura 28.3

Masa de la muestra, m (g)	Desviación estándar relativa (%)	mR^2 (g)
0,09	13,1	15,4
1,3	5,5	39,3
5,8	2,4	33,4

Ejemplo Cantidad de muestra necesaria para producir una varianza de muestreo dada

¿Qué masa dará una desviación estándar de muestreo relativa de ±7%, en la figura 28.3?

SOLUCIÓN Si la constante de muestreo $K_s \approx 36$ g la respuesta es

$$m = \frac{36 \text{ g}}{7^2} = 0{,}73 \text{ g}$$

Una muestra de 0,7 g daría una desviación estándar de muestreo de ~7%. Esto es estrictamente la desviación estándar de muestreo. Si el procedimiento analítico también tiene cierta incertidumbre, la varianza neta dependerá de los dos factores, como expresa la ecuación 28.1.

Selección del número de análisis replicados

Acabamos de ver que es de esperar que una única muestra de 0,7 g dé una desviación estándar de muestreo de ±7%. *¿Cuántas muestras de 0,7 g se deben analizar para tener una confianza del 95% de que se conoce la media dentro de ± 4%?* El significado de una

confianza del 95% es que existe sólo una probabilidad del 5% de que la verdadera media esté más allá de ±4% de la media medida. La cuestión que ahora se plantea se refiere sólo a la incertidumbre de muestreo, y supone que la incertidumbre analítica es mucho menor que la incertidumbre de muestreo.

Reordenando la ecuación 4.6, el test t de Student nos permite contestar a esta pregunta:

Número de análisis replicados necesarios:

$$\underbrace{\mu - \bar{x}}_{e} = \frac{ts_m}{\sqrt{n}} \quad \Rightarrow \quad n = \frac{t^2 s_m^2}{e^2} \tag{28.7}$$

La contribución del muestreo a la incertidumbre total se puede reducir analizando más muestras.

donde μ es la media verdadera poblacional, $\bar{x}$ es la media medida, n es el número de muestras necesarias, s_m^2 es la varianza de la operación de muestreo y e es la incertidumbre buscada. Tanto s_m como e se tienen que expresar como incertidumbres absolutas, o bien ambas como incertidumbres relativas. El estadístico t de Student se toma de la tabla 4.2 para un nivel de confianza del 95% y $n - 1$ grados de libertad. Puesto que todavía no se conoce n, se puede utilizar el valor de t para $n = \infty$ para estimar n. Una vez calculado un valor de n, se repite el proceso varias veces hasta que se halla un valor de n constante.

Ejemplo Muestreo de un material a granel al azar

¿Cuántas muestras de 0,7 g se deben analizar para tener un 95% de confianza que se conoce la media dentro de ±4%?

SOLUCIÓN Una muestra de 0,7 g permite una $s_m = 7\%$, y nosotros estamos buscamos $e = 4\%$. Expresaremos ambas incertidumbres en forma relativa. Aceptando un $t = 1{,}960$ (tomado de la tabla 4.2 para un nivel de confianza del 95% e infinitos grados de libertad) como valor de partida, se obtiene

$$n \approx \frac{(1{,}960)^2(0{,}07)^2}{(0{,}04)^2} = 11{,}8 \approx 12$$

Para $n = 12$ hay 11 grados de libertad, de modo que un segundo valor de prueba de t de Student (interpolado en la tabla 4.2) es 2,209. Un segundo ciclo de cálculo da

$$n \approx \frac{(2{,}209)^2(0{,}07)^2}{(0{,}04)^2} = 14{,}9 \approx 15$$

Para $n=15$ hay 14 grados de libertad y $t = 2{,}150$ que da

$$n \approx \frac{(2{,}150)^2(0{,}07)^2}{(0{,}04)^2} = 14{,}2 \approx 14$$

Para $n = 14$ hay 13 grados de libertad y $t = 2{,}170$ que da

$$n \approx \frac{(2{,}170)^2(0{,}07)^2}{(0{,}04)^2} = 14{,}4 \approx 14$$

El cálculo llega a un valor constante alrededor de $n \approx 14$, es decir, se necesitan unas 14 muestras de un tamaño de 0,7 g para determinar el valor medio con un intervalo del 4% a un nivel de confianza del 95%.

En los cálculos anteriores se necesitó cierto conocimiento previo de la desviación estándar. Se debe hacer, pues, algún estudio preliminar de la muestra, antes de poder planear el resto del análisis. Si se tienen que analizar muchas muestras semejantes, bastaría hacer un estudio completo de una de ellas, para planear cómo hacer de forma adecuada el de las demás muestras.

28.2 Disolución de muestras destinadas al análisis[9]

Una vez que se ha seleccionado una muestra *global* o *bruta*, se debe preparar la *muestra de laboratorio* destinada al análisis (figura 28.2). Un sólido voluminoso se debe triturar y mezclar, de modo que la muestra del laboratorio tenga la misma composición que la muestra global. Los sólidos se secan típicamente a 110 °C a presión atmosférica, para eliminar el

agua adsorbida antes de hacer el análisis. Las muestras sensibles al calor se deben guardar simplemente en un ambiente que las lleve a un grado de humedad constante y reproducible.

La muestra de laboratorio generalmente se disuelve para hacer el análisis. Es importante disolver toda la muestra, de lo contrario no podríamos estar seguros de que no queda nada sin disolver del analito buscado. Si la muestra no se disuelve en condiciones suaves, se puede recurrir a una *digestión ácida* o *fusión ácida*. El material orgánico se puede destruir por *combustión* (también llamada *incineración seca*) o *incineración húmeda* (oxidación con reactivos líquidos), para poner todos los elementos inorgánicos en forma adecuada para hacer el análisis.

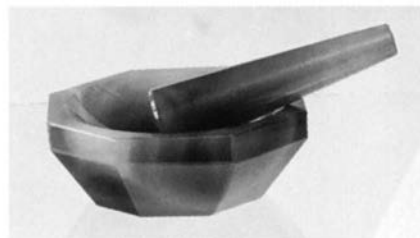
Molienda

Los sólidos se pueden triturar en un **mortero con maza**, como los que se muestran en la figura 28.4. El mortero de acero (también llamado mortero de percusión o mortero «diamante») es un aparato de acero endurecido en el que base y maza ajustan completamente. Los materiales tales como minerales y rocas se pueden desmenuzar golpeando suavemente la maza con un martillo. El mortero de *ágata* (o los semejantes de porcelana, mullita o alúmina), están diseñados para triturar pequeñas partículas hasta convertirlas en un polvo fino. Otros morteros menos caros tienden a ser más porosos y más frágiles, y pueden contaminar la muestra con el material del mortero o con restos de muestras previamente trituradas. Un mortero de cerámica se puede limpiar pasando un tejido húmedo y lavándolo con agua destilada. Los residuos más incrustados se pueden eliminar tratando el mortero con HCl 4 M o triturando un material abrasivo de limpieza en polvo (como los que se pueden comprar en el supermercado), seguido de un lavado con HCl o agua. Los morteros de *carburo de boro* son cinco veces más duros que los de ágata, y menos propensos a contaminar la muestra.

Un **molino de bolas** es un sistema de molienda basado en bolas de acero o de cerámica que giran dentro de un tambor, y que al chocar con la muestra la desmenuzan hasta convertirla en polvo. La figura 28.5 muestra un Wig-L-Bug, que pulveriza la muestra, golpeándola dentro de un vial con una bola, que se mueve hacia adelante y hacia atrás. En el caso de materiales blandos, son apropiados viales y bolas de plástico. Para materiales más duros, se usa acero, ágata y carburo de wolframio. Un molino de laboratorio Shatterbox golpea la muestra con un cilindro y un anillo dentro de un recipiente de acero, que oscila 825 veces por minuto, pudiendo pulverizar hasta 100 gramos de material (figura 28.6). El carburo de wolframio y el circonio se utilizan como contenedores para muestras muy duras.



Mortero de acero



Mortero de ágata



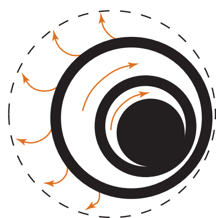
Mortero de carburo de boro

Figura 28.4 Morteros y mazas de acero, ágata y carburo de boro. El mortero es la base y la maza es la herramienta de trituración. En el caso del carburo de boro, el mortero es un cuenco semiesférico incrustado en un cuerpo de plástico o de aluminio. La maza tiene un botón de carburo de boro en el extremo de un mango de plástico. [Con autorización de Thomas Scientific, Swedesboro, NJ and Spex Industries, Edison, NJ.]





Figura 28.5 Triturador Wig-L-Bug, y vial y bola de poliestireno, para pulverizar materiales blandos. [Con autorización de Spex Industries, Edison, NJ.]



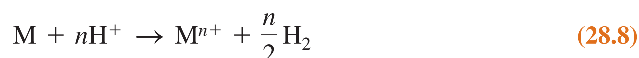
Funcionamiento del Shatterbox



Figura 28.6 El molino de laboratorio Shatterbox hace girar a alta velocidad un disco y un anillo dentro de una cámara y de ese modo muele hasta un volumen de 100 mL de muestra hasta convertirla en un polvo fino. [Con autorización de Spex Industries, Edison, NJ.]

Disolución de materiales inorgánicos con ácidos

En la tabla 28.5 figuran los ácidos que se suelen utilizar para disolver materiales inorgánicos. Los ácidos poco oxidantes HCl, HBr, HF, H_3PO_4, H_2SO_4 diluido y $HClO_4$ diluido disuelven metales por reacción redox.



$$M + nH^+ \rightarrow M^{n+} + \frac{n}{2}H_2 \qquad (28.8)$$

Los metales con potenciales de reducción negativos deben disolverse en estos ácidos, aunque algunos, como el Al, forman una capa protectora de óxido que inhibe la disolución. Las especies volátiles formadas por protonación de aniones, como carbonato ($CO_3^{2-} \rightarrow H_2CO_3 \rightarrow CO_2$), sulfuro ($S^{2-} \rightarrow H_2S$), fosfuro ($P^{3-} \rightarrow PH_3$), fluoruro ($F^- \rightarrow HF$) y borato ($BO_3^{3-} \rightarrow H_3BO_3$), se perderán trabajando en caliente y en recipientes abiertos. También se pueden perder haluros metálicos volátiles, como $SnCl_4$ y $HgCl_2$, y algunos óxidos moleculares como OsO_4 y RuO_4. El ácido fluorhídrico caliente es especialmente útil para disolver silicatos. Los recipientes de vidrio o platino se pueden usar con HCl, HBr, H_2SO_4, H_3PO_4 y $HClO_4$. El HF se debe usar con recipientes de teflón, polietileno, plata o platino. Se deben utilizar ácidos de la máxima calidad, para reducir al máximo la contaminación que puede deberse a reactivos concentrados.

Las sustancias que no se disuelven en ácidos no oxidantes se pueden disolver en ácidos oxidantes: HNO_3; H_2SO_4, concentrado y caliente; o $HClO_4$, también concentrado y caliente. El ácido nítrico ataca a la mayoría de los metales, pero no al Au y Pt, que se

El HF causa quemaduras atroces. Una exposición de sólo un 2% del cuerpo a HF concentrado (48% p) puede ser mortal. Lavar la zona afectada con agua abundante durante 5 min, y luego cubrir la piel con gel de gluconato de calcio al 2,5%, que se tiene en el laboratorio con este fin, y solicitar asistencia médica. Si no se dispone de ese gel, usar cualquier otra sal de calcio que se tenga a mano. El daño causado por el HF puede prolongarse durante varios días.

Tabla 28.5 **Ácidos utilizados para disolver muestras**

Ácido	Composición típica (% en peso y densidad)	Notas
HCl	37% 1,19 g/mL	Ácido no oxidante, útil para muchos metales, óxidos, sulfuros, carbonatos, y fosfatos. La composición del HCl en el punto de ebullición constante a 109 °C es 20% de HCl. As, Sb, Ge y Pb forman cloruros volátiles que se pueden perder si se trabaja en un recipiente abierto.
HBr	48–65%	Semejante al HCl en propiedades solubilizantes. La composición en el punto de ebullición constante a 124 °C, es 48% de HBr.
H_2SO_4	95–98% 1,84 g/mL	Buen disolvente en su punto de ebullición de 338 °C. Ataca a los metales. Deshidrata y oxida compuestos orgánicos.
H_3PO_4	85% 1,70 g/mL	El ácido caliente disuelve óxidos refractarios, que son insolubles en otros ácidos. Se convierte en anhidro por encima de 150 °C. Se deshidrata formando ácido pirofosfórico (H_2PO_3—O—PO_3H_2) por encima de 200 °C, y se puede deshidratar todavía más, formando ácido metafosfórico ($[HPO_3]_n$) por encima de 300 °C.
HF	50% 1,16 g/mL	Usado primariamente para disolver silicatos, que generan SiF_4 volátil. Este producto y el exceso de HF se eliminan añadiendo H_2SO_4 o $HClO_4$, y calentando. La composición en el punto de ebullición constante a 112 °C es 38% de HF. Se utiliza en recipientes de teflón, plata o platino. Extremadamente tóxico por contacto o inhalación. Los fluoruros de As, B, Ge, Se, Ta, Nb, Ti y Te son volátiles. Precipitan LaF_3, CaF_2 y YF_3. El F^- se elimina añadiendo H_3BO_3 y llevando a sequedad en presencia de H_2SO_4.
$HClO_4$	60–72% 1,54–1,67 g/mL	El ácido frío y diluido no es oxidante, pero el ácido concentrado caliente es un oxidante extremadamente potente y explosivo, que se usa especialmente para oxidar materia orgánica, que ya ha sido parcialmente oxidada por HNO_3 caliente. La composiciónen el punto de ebullición constante a 203 °C es de un 72%. **Antes de usar $HClO_4$, evaporar la muestra casi a sequedad varias veces con HNO_3 para destruir tanta materia orgánica como sea posible.**

disuelven en una mezcla 3:1 (vol/vol) de HCl/HNO_3 llamada **agua regia**. Oxidantes fuertes como Cl_2 o $HClO_4$ en HCl disuelven materiales difíciles, como el Ir, a temperatura elevada. Una mezcla de HNO_3 y HF ataca a los carburos, nitruros y boruros refractarios de Ti, Zr, Ta y W. El $HClO_4$ concentrado y caliente (que se comenta luego al hablar de sustancias orgánicas) es un oxidante potente y PELIGROSO, cuyo poder oxidante aumenta al añadir H_2SO_4 concentrado y catalizadores, como V_2O_5 o CrO_3.

La digestión se puede hacer con comodidad en una **bomba** recubierta interiormente de teflón que se calienta en un horno de microondas.[10] (Una bomba es un recipiente que se cierra herméticamente.) El recipiente de la figura 28.7 tiene un volumen de 23 mL, y digiere hasta 1 g de material inorgánico (ó 0,1 g de material orgánico, que libera una gran

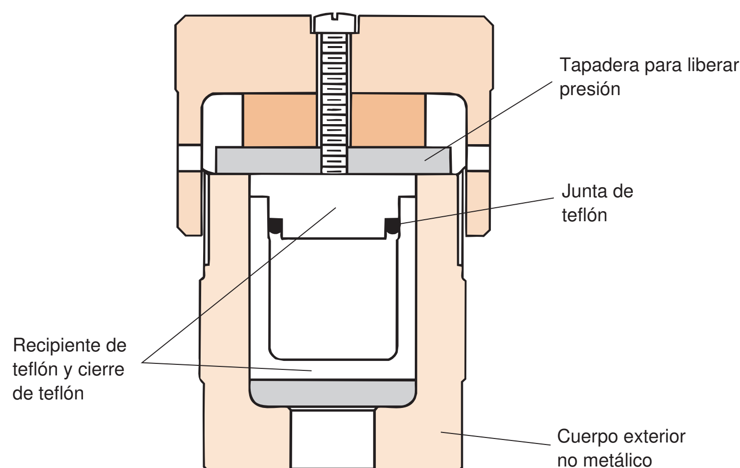


Figura 28.7 Bomba de digestión de microondas con una película interior de teflón. El recipiente exterior resiste temperaturas de hasta 150 °C, pero raramente se llega a 50 °C. La deformación de la tapadera permite liberar presión por encima de 80 bar en el recipiente, evitando así explosiones. [Con autorización de Parr Instrument Co., Moline, IL.]

cantidad de CO_2(g)), utilizando hasta 15 mL de ácido concentrado. Un horno de microondas calienta el contenido a 200 °C en un minuto. Para evitar explosiones, la tapadera libera gases del recipiente, si la presión interior supera 8 MPa (80 bar). La bomba no puede ser de metal, porque absorbe las microondas. Una ventaja de la bomba es que se enfría antes de abrirla, impidiendo así que se puerdan productos volátiles.

Disolución de materiales inorgánicos por fusión

Las sustancias que no se disuelven en ácidos, de ordinario, se pueden disolver con un **fundente** caliente inorgánico fundido (tabla 28.6). La muestra problema finamente dividida se mezcla con una cantidad de dos a veinte veces mayor de fundente sólido, y se lleva a cabo la **fusión** en un crisol de Pt-Au desde 300 °C a 1200 °C, en un horno o sobre un mechero. El aparato de la figura 28.8 funde tres muestras a la vez sobre mecheros de propano, con agitación mecánica de los crisoles. Cuando se consigue una mezcla homogénea, se vierte el producto en vasos que contienen HNO_3 acuoso al 10% p para disolver el producto.



Figura 28.8 Aparato automático que funde tres muestras a la vez utilizando quemadores de propano. También permite la agitación mecánica de crisoles de Pt/Au. Los cristales se muestran en la posición inclinada que se utiliza para verter los contenidos una vez completada la fusión. [Con autorización de Spex Industries, Edison, NJ.]

Tabla 28.6 Fundentes para la disolución de muestras

Fundente	Crisol	Usos
Na_2CO_3	Pt	Para disolver silicatos (arcillas, rocas, minerales, vidrios), óxidos refractarios, fosfatos y sulfatos insolubles.
$Li_2B_4O_7$ o $LiBO_2$ o $Na_2B_4O_7$	Pt, grafito, aleación Au-Pt aleación Au-Rh-Pt	Los boratos simples o mixtos se usan para disolver aluminosilicatos, carbonatos y muestras que contengan alta concentración de óxidos básicos. El $B_4O_7^{2-}$ se llama *tetraborato*, y el BO_2^-, *metaborato*.
NaOH o KOH	Au, Ag	Disuelve silicatos y el SiC. Se forman espumas cuando se elimina el H_2O del fundente, por eso es mejor fundir previamente el fundente, y luego añadir la muestra. Las posibilidades analíticas están limitadas por las impurezas que se hallan en NaOH y KOH.
Na_2O_2	Zr, Ni	Base fuerte y oxidante potente, adecuado para silicatos que no se disuelven en Na_2CO_3. Útil para aleaciones de Fe y Cr. Como ataca lentamente a los crisoles, está recomendado recubrir el interior de un crisol de Ni, con Na_2CO_3 fundido, enfriar y después añadir el Na_2O_2. El peróxido funde a más baja temperatura que el carbonato, y de esa manera se protege el crisol del fundido.
$K_2S_2O_7$	Porcelana, SiO_2, Au, Pt	El pirosulfato potásico ($K_2S_2O_7$) se prepara calentando $KHSO_4$ hasta que se pierde toda el agua y deja de emitir vapores. O bien, descomponiendo el persulfato potásico ($K_2S_2O_8$) a $K_2S_2O_7$, por calor. Es bueno para óxidos refractarios, no para silicatos.
B_2O_3	Pt	Útil para óxidos y silicatos. La principal ventaja es que el fundente se puede eliminar completamente, en forma de borato de metilo volátil [$(CH_3O)_3B$], por repetidos tratamientos con HCl en metanol.
$Li_2B_4O_7$ + Li_2SO_4 (2:1 % en peso)	Pt	Ejemplo de una mezcla potente para disolver silicatos y óxidos refractarios en 10-20 min a 1000 °C. Un gramo de fundente disuelve 0,1 g de muestra. El fundido solidificado se disuelve fácilmente en 20 mL de HCl 1,2 M caliente.

La mayoría de las fusiones utilizan tetraborato de litio ($Li_2B_4O_7$, p.f. 930 °C) metaborato de litio ($LiBO_2$, p.f. 845 °C) o una mezcla de los dos. Se puede añadir un agente no humectante como KI para impedir que el fundente se pegue al crisol. Por ejemplo, 0,2 g de cemento se pueden fundir con 2 g $Li_2B_4O_7$ y 30 mg de KI.

La fusión es una última opción, porque los fundentes pueden introducir impurezas.

Una desventaja de una fusión son las impurezas que se introducen por la gran cantidad de reactivo sólido usada. Si parte de la muestra problema se puede disolver con ácido antes de la fusión, se debe hacer. A continuación el componente insoluble se disuelve con el fundente, y se combinan las dos fracciones para hacer el análisis.

Algunos materiales, como el aluminato de bario y los óxidos de wolframio y molibdeno, se pueden disolver en hidróxido acuoso concentrado/H_2O_2 en un recipiente calentado por microondas. El procedimiento de microondas es una forma cómoda de sustituir la fusión con Na_2CO_3/Na_2O_2.[11]

Los fundentes básicos que aparecen en la tabla 28.6 ($LiBO_2$, Na_2CO_3, NaOH, KOH y Na_2O_2) se usan sobre todo para disolver óxidos ácidos de Si y P. Los fundentes ácidos ($Li_2B_4O_7$, $Na_2B_4O_7$, $K_2S_2O_7$ y B_2O_3) están muy indicados para óxidos básicos (entre los que se encuentran los cementos y rocas) de metales alcalinos, alcalinotérreos, lantánidos y Al. El KHF_2 es útil para óxidos de lantánidos. Los sulfuros y algunos óxidos, algunas aleaciones de hierro y platino y algunos silicatos requieren un fundente oxidante en su disolución. Con este fin, puede ser adecuado el Na_2O_2, u oxidantes como KNO_3, $KClO_3$ o Na_2O_2 añadida a Na_2CO_3. Después de la fusión, el óxido bórico se puede convertir en $B(OCH_3)_3$, y evaporarlo completamente. El fundente solidificado se trata con 100 mL de metanol saturado de HCl (gas), y se calienta suavemente. El procedimiento se repite varias veces, si es necesario, para eliminar todo el boro.

Descomposición de sustancias orgánicas

La digestión de materiales orgánicos puede ser **incineración seca**, cuando el procedimiento no utiliza líquidos, o **incineración húmeda**, cuando sí se usan. Ocasionalmente se puede utilizar una fusión con Na_2O_2 (llamada oxidación Parr), o con metales alcalinos en una bomba sellada. El apartado 27.4 explica el *análisis por combustión,* por el que se determina C, H, N, S y halógenos.

La introducción al capítulo 27 describe un análisis por combustión de madera.

Existen procedimientos adecuados de *incineración húmeda,* mediante digestión por microondas, utilizando un ácido en una bomba de teflón (figura 28.7).[12] Por ejemplo, se puede digerir 0,25 g de tejido animal para determinar trazas metálicas, colocando la muestra en un recipiente de teflón de 60 mL, añadiendo 1,5 mL de HNO_3 del 70% de gran pureza y 1,5 mL de H_2SO_4 del 96% de gran pureza, y calentando en un microondas doméstico de 700 W durante 1 minuto.[13] Un proceso importante de incineración húmeda es la *digestión Kjeldahl* con H_2SO_4 para determinar N (apartado 7.2).

La digestión con HNO_3 fumante (que contiene exceso de NO_2 disuelto) que se realiza a 200-300 °C en un tubo de vidrio sellado de paredes gruesas, se llama *método de Carius*. En análisis de trazas, la muestra se debe introducir dentro de un tubo de sílice fundida en el interior del tubo de vidrio. La sílice aporta sólo un 1-10% del metal que puede extraerse del vidrio.[14]

La figura 28.9 muestra un aparato de microondas para incineración húmeda. Se introduce la muestra orgánica en el tubo de digestión, se le añade ácido sulfúrico o una mezcla de H_2SO_4 y HNO_3 (~15 mL de ácido por gramo de problema), y se conecta al tubo una cabeza de reflujo. En un primer paso, la muestra se *carboniza* durante 10 a 20 min, a un reflujo suave, hasta que todas las partículas se han disuelto, y la disolución tiene un aspecto oscuro uniforme. Se apaga el aparato, y se deja enfriar la muestra durante 1-2 min. A continuación se procede a la *oxidación* añadiendo H_2O_2 o HNO_3, a través de la cabeza de reflujo, hasta que se decolora la disolución, o mantiene sólo una tenue coloración. Si no han desparecido totalmente los sólidos, se vuelve a enchufar el aparato, y se calienta la muestra para disolverlos. Puede ser necesario repetir los ciclos de oxidación y solubilización. Una vez que se han establecido las condiciones para un tipo particular de material, se puede automatizar el procedimiento, fijando el nivel de potencia y de suministro de reactivos, mediante una bomba peristáltica programada con un controlador.

Si se tratan materiales orgánicos con $HClO_4$, se corre un grave **riesgo de explosión**. Oxidar siempre primero con HNO_3. Usar siempre una pantalla de protección cuando se usa $HClO_4$.

La incineración húmeda con $HNO_3/HClO_4$ a reflujo (figura 28.10) es un procedimiento muy general, pero peligroso.[15] **El ácido perclórico ha causado muchas explosiones.** Usar una buena pantalla protectora en una vitrina recubierta de metal diseñada para $HClO_4$. Primero, calentar la muestra lentamente con HNO_3 a ebullición, pero *sin* $HClO_4$. Hervir casi a sequedad para completar la oxidación del material fácilmente oxidable, que pudiera explotar en presencia de $HClO_4$. Añadir más HNO_3, y repetir la evaporación varias veces. Después de enfriar a temperatura ambiente, añadir $HClO_4$, y calentar de nuevo. Si es



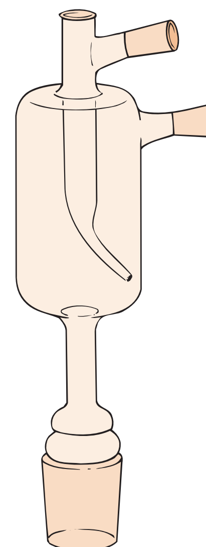


Figura 28.9 Aparato de microondas para digerir materiales orgánicos por incineración húmeda. [Con autorización de Spex Industries, Edison, NJ.]

posible, debe haber HNO_3 durante el tratamiento con $HClO_4$. Se necesita un gran exceso de HNO_3 cuando se oxidan materiales orgánicos.

Las botellas de $HClO_4$ no se deben guardar en estanterías de madera, porque si se derrama sobre la madera puede formar ésteres de perclorato con la celulosa, que originan explosiones. El ácido perclórico tampoco se debe guardar cerca de reactivos orgánicos o de reductores. Un lector de este libro escribió una vez: «Yo he visto poner ácido perclórico en lugar de ácido sulfúrico aplicando el reductor de Jones con resultados espectaculares: no hubo explosión, pero el tubo se fundió».

La combinación de Fe^{2+} y H_2O_2, llamado el *reactivo de Fenton*, oxida los materiales orgánicos que se encuentran en disoluciones acuosas diluidas. Por ejemplo, los componentes orgánicos de la orina se destruyen en 30 min a 50 °C, dejando en libertad trazas de Hg dispuestas para su análisis.[17] La forma práctica de hacerlo es llevando la muestra a pH 3-4 con H_2SO_4 0,5 M. A continuación, se añaden 50 μL de disolución acuosa de sulfato amónico ferroso, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$, seguido de 100 μL de H_2O_2 al 30%.

El reactivo de Fenton genera radicales OH· y, posiblemente, $Fe^{II}OOH$ como especies activas.[16]

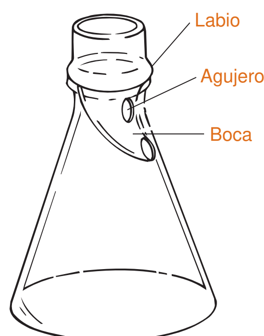


Figura 28.10 Cabeza de reflujo para incineración húmeda en un matraz Erlenmeyer. El agujero permite que salgan los vapores y la boca está curvada para contactar con el interior del matraz. [De D. D. SIEMER y H. G. BRINKLEY, «Erlenmeyer Flask-Reflux Cap for Acid Sample Decomposition», *Anal. Chem.*, **1981**, *53*, 750.]

28.3 Técnicas de preparación de muestra

El apartado 24.4 explica dos métodos de preparación de muestra que son especialmente útiles en cromatografía de gases: *microextracción en fase sólida* y el *método de purga y trampa.*

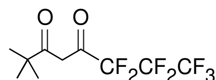
La **preparación de muestra** es la serie de pasos necesarios para convertir la muestra en una forma adecuada para el análisis. La preparación de muestra puede comprender la disolución de muestra, la extracción del analito de una matriz compleja, la concentración de un analito diluido hasta concentraciones que puedan ser medidas, la conversión química del analito en una forma detectable y la eliminación o enmascaramiento de especies interferentes.

Técnicas de extracción de líquidos

En la **extracción** se trata la muestra con un disolvente que disuelve el analito, sin descomponerlo, aunque no disuelva necesariamente toda la muestra. En una *extracción asistida por microondas* de pesticidas de un suelo, se coloca una muestra de suelo junto con una mezcla disolvente, a base de acetona y hexano, en una bomba interiormente recubierta de teflón (figura 28.7 y 28.11), y se calienta por microondas a 150 °C. Esta temperatura es de 50 a 100 °C superior a los puntos de ebullición de los dos disolventes en un recipiente abierto a presión atmosférica. Se disuelven los pesticidas solubles, pero la mayor parte del suelo permanece sin disolver. El líquido se analiza después por cromatografía.

La acetona absorbe microondas, de forma que puede calentarse en un horno de microondas. El hexano no absorbe microondas. Para hacer una extracción con hexano puro, se coloca el líquido en un pequeño vial de un polímero fluorado, dentro del un reactor de teflón, como se ve en la figura 28.7.[18] Las paredes del vial contienen negro de carbón, que absorbe las microondas y calienta el disolvente.

Algunos agentes quelantes pueden extraer iones metálicos en CO_2 supercrítico (en presencia de pequeñas cantidades de metanol o agua). El ligando de abajo disuelve lantánidos y actínidos.[20]



La **extracción con fluidos supercríticos** utiliza un *fluido supercrítico* (recuadro 25.2) como disolvente de extracción.[19] El dióxido de carbono es el fluido supercrítico más utilizado, porque es relativamente barato y no exige generar tantos residuos de disolventes orgánicos, que además suelen ser bastante caros. La adición de un segundo disolvente como el metanol aumenta la solubilidad de analitos polares. Sustancias no polares, como hidrocarburos del petróleo, pueden ser extraídos con argón supercrítico.[21] El proceso de extracción se puede seguir *online* por espectroscopia de infrarrojos, porque el Ar no absorbe en el infrarrojo.

La figura 28.12a muestra cómo se puede hacer una extracción con un fluido supercrítico. Se bombea el fluido presurizado a través de una cámara de extracción caliente. El fluido se puede dejar en contacto con la muestra durante un tiempo, o se puede hacer pasar a través de ella de forma continua. A la salida del recipiente de extracción, el fluido pasa



Figura 28.11 Recipientes de extracción de un horno de microondas que procesa hasta 12 muestras en menos de 30 min. Cada uno de los recipientes de 100 mL tiene un tubo de escape, que libera vapor si la presión supera 14 bar. Los vapores procedentes de la cámara finalmente son descargados a una vitrina de humos. La temperatura en el interior de cada recipiente se puede medir, y usar como un control de la potencia del microondas. [Con autorización de CEM Corp., Matthews, NC.]

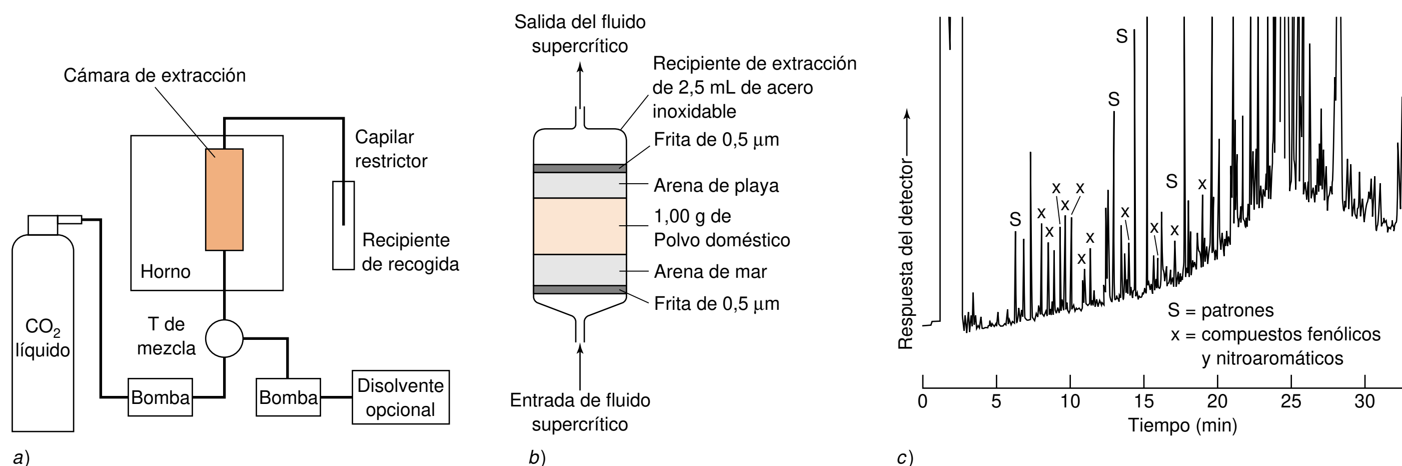


Figura 28.12 *a*) Aparato para extracción con fluido supercrítico. *b*) Recipiente para extraer polvo doméstico a 50 °C con una mezcla de metanol/CO_2 de 20/80% mol a 24,0 MPa (238 bar). *c*) Cromatograma de gases de la disolución de CH_2Cl_2 del extracto, usando una columna de difenil$_{0,05}$dimetil$_{0,95}$ siloxano (de una película de espesor 1 µm), de 30 m × 0,25 mm, con un intervalo de temperatura desde 40 °C a 280 °C y detección por ionización de llama. [De T. S. Reighard y S. V. Olesik, «Comparison of Supercritical Fluids and Enhanced-Fluidity Liquids for the Extraction of Phenolic Pollutants de House Dust», *Anal. Chem.*, **1996**, *68*, 3612.]

por un tubo capilar, donde va reduciéndose la presión. El CO_2 que sale se evapora dejando el analito extraído en el colector. O bien, el CO_2 se puede burbujear a través de un disolvente colocado en el colector para disolver el analito.

La figura 28.12b muestra la extracción de compuestos orgánicos del polvo recogido con una aspiradora de las alfombrillas de las puertas, de un edificio de Química en la Universidad del Estado de Ohio. El cromatograma del extracto que aparece en la figura 28.12c muestra un gran número de compuestos orgánicos que inhalamos al respirar.

La figura 28.13 muestra el equipo de vidrio utilizado en una *extracción* líquido-líquido continua de un analito no volátil. En la figura 28.13a el disolvente extractante es más denso que el líquido que se extrae. El disolvente hierve en el matraz y condensa den-

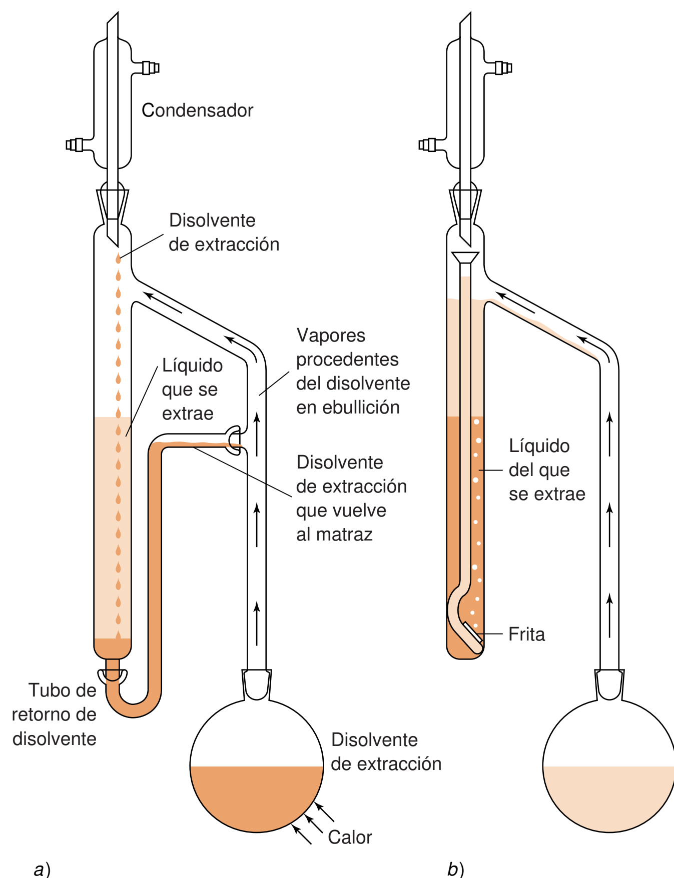


Figura 28.13 Aparato de extracción líquido-líquido continua usado cuando el disolvente de extracción es *a*) más denso que el líquido que se extrae o *b*) más ligero que el líquido que se extrae.

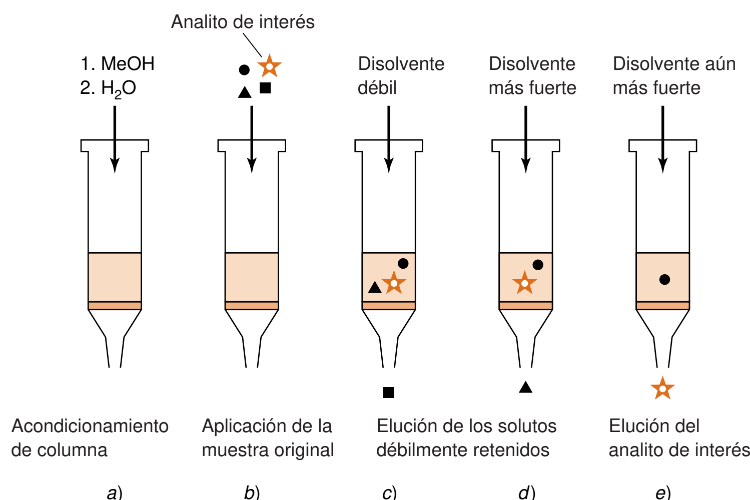


Figura 28.14 Pasos en una extracción en fase sólida.

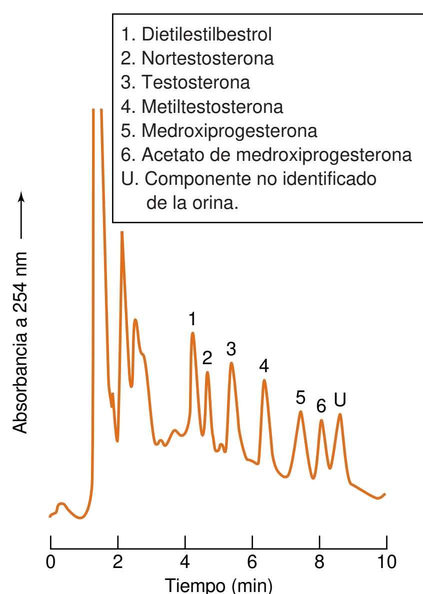


Figura 28.15 Cromatografía de líquidos de alta eficacia de los esteroides anabólicos de la orina, preconcentrados por extracción en fase sólida en 1 mL de sílice-C_{18}. [Con autorización de Supelco, Bellefonte, PA.]

tro del recipiente de extracción. Las densas gotitas de disolvente, al caer a través de la columna líquida, extraen el analito. Cuando el nivel del líquido es suficientemente alto, el disolvente de extracción vuelve a través de un tubo al depósito de disolvente. De este modo, el analito va pasando poco a poco del líquido ligero de la izquierda al líquido más denso que se encuentra en el depósito. La figura 28.13b muestra el procedimiento cuando el disolvente de extracción es menos denso que el líquido que se extrae.

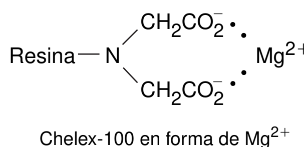
Extracción en fase sólida[22]

La **extracción en fase sólida** utiliza un pequeño volumen de fase estacionaria, igual a la que se usa en cromatografía, para aislar los analitos de interés que hay en una muestra o polímeros impresos molecularmente[23] (recuadro 26.2). La extracción elimina gran parte de la matriz de la muestra y simplifica de este modo el análisis. En la introducción de este capítulo se mostró una membrana de extracción en fase sólida y cartuchos de extracción conectados a jeringas.

La figura 28.14 muestra los pasos que se siguen en una extracción en fase sólida de 10 ppb de esteroides presentes en la orina. Primero, se acondiciona una columna, que contiene de 1 mL de sílice-C_{18}, con 2 mL de metanol para eliminar el material orgánico adsorbido (figura 28.14a). A continuación, la columna se lava con 2 mL de agua. Al aplicar 10 mL de muestra de orina los componentes no polares se adhieren a la sílice-C_{18} mientras que los componentes polares pasan sin ser retenidos (figura 28.14b). Después se lava la columna con 4 mL de tampón borato 25 mM a pH 8, para eliminar las sustancias polares (figura 28.14c). Después se lava con 4 mL de una mezcla metanol/agua de 40/60% v y con 4 mL de una mezcla de acetona/agua de 20/80% v para eliminar las sustancias menos polares (figura 28.14d). Finalmente, se eluye con alícuotas de 0,5 mL de metanol/agua de 73/27% v que lava los esteroides de la columna (figura 28.14e). La figura 28.14 muestra el cromatograma de los esteroides extraídos.

Las extracciones en fase sólida pueden reducir el consumo de disolventes en Química analítica. Por ejemplo, un procedimiento estándar aprobado por la Agencia de Protección de Medio Ambiente de los EE.UU. para análisis de pesticidas en aguas residuales requiere 200 mL de diclorometano, para extraer un litro de agua por extracción líquido-líquido. Los mismos analitos se pueden aislar, por extracción en fase sólida, utilizando discos de sílice-C_{18}. Se recuperan los pesticidas de los discos por extracción con fluido supercrítico CO_2, que finalmente se recoge en un pequeño volumen de hexano. Esta clase de análisis puede ahorrar 10^5 kg de CH_2Cl_2 por año.[24]

Preconcentración



Chelex-100 en forma de Mg^{2+}

Para conseguir una muestra de mayor concentración, el análisis de trazas, a menudo, exige una **preconcentración** del analito antes de hacer el análisis. Los iones metálicos presentes en aguas naturales se pueden preconcentrar con resinas de intercambio catiónico. Por

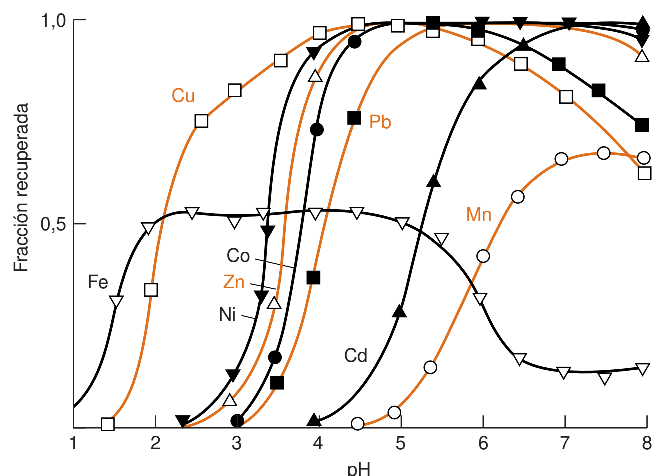


Figura 28.16 Influencia del pH en la recuperación de trazas metálicas de agua de mar con Chelex-100. El gráfico muestra el pH del agua de mar cuando pasó a través de la columna. [Tomado de S.-C. PAI, *Anal. Chim. Acta,* **1988**, *211*, 271.]

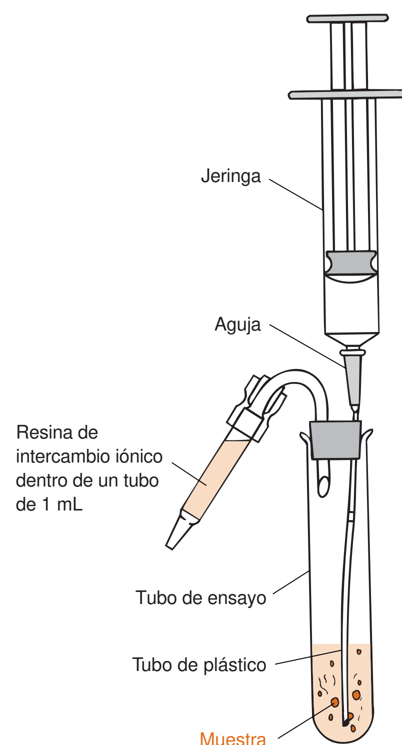


Figura 28.17 Aparato para atrapar gases básicos o ácidos por intercambio iónico. [Tomado de D. D. SIEMER, «Ion Exchange Resins for Trapping Gases: Carbonate Determination», *Anal. Chem.,* **1987**, *59*, 2439.]

ejemplo, un volumen de 500 mL de agua de mar, llevados a pH 6,5 con acetato amónico y amoniaco, se pasó a través de 2 g de Chelex-100 en forma de Mg^{2+} para retener todos los iones metálicos en cantidades traza. Lavando con HNO_3 2 M, se eluyeron los metales pasándolos a un volumen de 10 mL, aumentando así la concentración $500/10 = 50$ veces. Los metales contenidos en la disolución de HNO_3 se analizaron luego por absorción atómica de horno de grafito, que tiene un límite de detección típico para el Pb de 15 pg/mL. El límite de detección del plomo en agua de mar es por tanto 50 veces menor, o sea, 0,3 pg/mL. La figura 28.16 muestra el efecto del pH en la recuperación de metales del agua de mar. A pH bajos, el H^+ compite con los iones metálicos por los puntos de intercambio iónico, e impide una recuperación total.

Las resinas de intercambio iónico pueden captar gases básicos o ácidos. El carbonato liberado en forma de CO_2 de $(ZrO)_2CO_3(OH)_2 \cdot xH_2O$, que se usa para reprocesar combustible nuclear, se puede medir colocando una cantidad conocida del sólido pulverizado en un tubo de ensayo, como se indica en la figura 28.17, y añadiendo HNO_3 3 M. Cuando se purga la disolución con N_2, el CO_2 se fija cuantitativamente en la resina de intercambio aniónica humedecida, que se encuentra en el tubo lateral.



$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$$



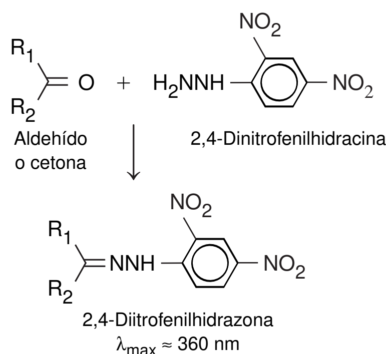
$$2\ \text{resina}^+OH^- + H_2CO_3 \rightarrow (\text{resina}^+)_2CO_3^{2-} + 2H_2O$$

El carbonato se eluye de la resina con $NaNO_3$ 1 M, y se determina por valoración con ácido. La tabla 28.7 da otras aplicaciones de esta técnica.

Tabla 28.7 Aplicaciones de resinas de intercambio iónico para atrapar gases

Gas	Especie atrapada	Eluyente	Método analítico
CO_2	CO_3^{2-}	$NaNO_3$ 1 M	Valorar con ácido
H_2S	S^{2-}	Na_2CO_3 0,5 M + H_2O_2	El S^{2-} se oxida a SO_4^{2-} con H_2O_2. El sulfato se determina por cromatografía iónica.
SO_2	SO_3^{2-}	Na_2CO_3 0,5 M + H_2O_2	El SO_3^{2-} se oxida a SO_4^{2-} con H_2O_2. El sulfato se determina por cromatografía iónica.
HCN	CN^-	Na_2SO_4 1 M	Valoración de CN^- con hipobromito: $CN^- + OBr^- \rightarrow CNO^- + Br^-$
NH_3	NH_4^+	$NaNO_3$ 1 M	Ensayo colorimétrico con el reactivo de Nessler. $\underset{\text{Reactivo de Nessler}}{2K_2HgI_4} + 2NH_3 \rightarrow \underset{\text{Presenta intensa absorción a 400–425 nm}}{NH_2Hg_2I_3} + 4KI + NH_4I$

FUENTE: D. D. SIEMER, «Ion Exchange Resins for Trapping Gases: Carbonate Determination», *Anal. Chem.,* **1987**, *59*, 2439.



Derivatización

La **derivatización** es un procedimiento por el que se modifica químicamente el analito para detectarlo o separarlo con más facilidad. Por ejemplo, el formaldehído u otros aldehídos y cetonas presentes en la atmósfera, en el aire que respiramos o en el humo de un cigarrillo[25] se pueden atrapar y derivatizar pasando aire a través de un pequeño cartucho que contiene 0,35 g de sílice recubierta de un 0,3% p de 2,4-dinitrofenilhidracina. Los carbonilos se convierten en el derivado 2,4-dinitrofenilhidrazona, que se eluye con 5 mL de acetonitrilo, y se analiza por HPLC. Los productos se detectan fácilmente por su fuerte absorbancia en el UV en torno a 360 nm.

Términos importantes

Agua regia	Extracción con fluido supercrítico	Fusión	Mortero con maza
Bomba	Extracción en fase sólida	Incineración húmeda	Muestreo
Derivatización	Fundente	Incineración seca	Preconcentración
Extracción		Molino de bolas	Preparación de muestra

Resumen

La varianza de un análisis es la suma de la varianza de muestreo y la varianza de la determinación. La varianza de muestreo se puede entender en términos de la estadística del proceso de selección de partículas de una mezcla heterogénea. Si las probabilidades de seleccionar dos clases de partículas de una mezcla de dos partículas son p y q, la desviación estándar al seleccionar n partículas es $\sqrt{npq}$. Se puede usar esta relación para estimar el tamaño de muestra necesario para reducir la varianza de muestreo a un nivel deseado. La t de Student se puede usar para estimar cuántas repeticiones del análisis se necesitan para alcanzar un cierto nivel de confianza en el resultado final.

Los materiales inorgánicos relativamente insolubles se pueden disolver calentando con ácidos fuertes. Con frecuencia son útiles los recipientes de vidrio, pero se requiere teflón, platino o plata cuando se usa HF, ya que disuelve los silicatos. Si no son suficiente los ácidos no oxidantes, se puede utilizar agua regia u otros ácidos oxidantes. Una bomba recubierta internamente de teflón, calentada en un horno de microondas, es un modo cómodo de disolver muestras difíciles. Si no procede la digestión ácida, normalmente irá bien una fusión en una sal fundida, pero las grandes cantidades de fundente pueden incorporar trazas de impurezas. Los materiales orgánicos se descomponen por incineración húmeda con ácidos concentrados calientes, o por incineración seca por calor.

Los analitos se pueden separar de matrices complejas mediante técnicas de preparación de muestra, como extracción líquida, extracción con fluido supercrítico, o extracción en fase sólida. Los analitos iónicos diluidos se pueden preconcentrar por adsorción en una resina de intercambio iónico. Los analitos no iónicos se pueden concentrar por extracción en fase sólida. Una derivatización transforma el analito en una forma en que se puede detectar o separar más fácilmente.

Ejercicios

28.A. Una caja contiene 120 000 bolas rojas y 800 000 bolas amarillas.

a) Si se saca de la caja al azar una muestra de 1000 bolas, ¿cuántas se puede esperar que sean rojas y cuántas amarillas?

b) Supongamos ahora que se vuelven a meter en la caja y se repite el experimento. ¿Cuál será la desviación estándar absoluta y relativa de la respuesta a ***a*** después de sacar muchas veces 1000 bolas?

c) ¿Cuál será la desviación estándar absoluta y relativa después de sacar muchas veces 4000 bolas?

d) Si se cuadriplica el tamaño de la muestra, la desviación estándar de muestreo disminuye en un factor de ________. Si se aumenta el tamaño de la muestra en un factor de n, la desviación estándar de muestreo disminuye en un factor de ________.

e) ¿Qué tamaño de muestra se requiere para reducir la desviación estándar de las bolas rojas a ±2%?

28.B. ***a***) ¿Qué cantidad de muestra, según la figura 28.3, se espera dé una desviación estándar de muestreo de ±10%?

b) Con la masa obtenida en ***a***, ¿cuántas muestras se deberían tomar para asegurar, con una confianza del 95%, que se conoce la media dentro de ±20 cuentas por segundo y gramo?

28.C. Los compuestos de alquilplomo, que se añadía a la gasolina para reducir el número de octanos, pasaban a la atmósfera como contaminantes tóxicos. Una manera de medir los compuestos de plomo en agua naturales es por voltamperometría de disolución anódica (figura 18.18), mediante la cual el plomo primero se reduce a estado elemental en un electrodo de mercurio, donde se disuelve. Cuando el potencial del electrodo se hace suficientemente positivo vuelve a oxidarse, originando una corriente que es proporcional a la concentración del plomo disuelto.

Reducción a $-1,2$ V: $(CH_3CH_2)_3PbCl \rightarrow Pb$ (en Hg)
Oxidación a $-0,5$ V: Pb (en Hg) $\rightarrow Pb^{2+}(aq)$

Las formas inorgánicas (iónicas) de plomo se encuentran en concentración mucho más alta que las de alquilplomo en muestras naturales, y por tanto el plomo inorgánico debe eliminarse antes de determinar el alquilplomo. Una manera de conseguirlo es por *coprecipitación* con $BaSO_4$, como se muestra en la figura de abajo.

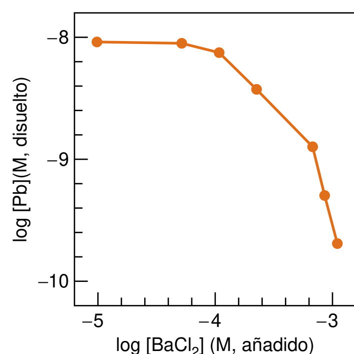


Figura del ejercicio 28.C:
Coprecipitación de Pb^{2+} con $BaSO_4$ en agua destilada a pH 2. [Datos tomados de N. MIKAC y M. BRANICA, «Separation of Dissolved Alkyllead y Inorganic Lead Species by Coprecipitation with $BaSO_4$», *Anal. Chim. Acta,* **1988**, *212*, 349.]

En este análisis se añade $BaCl_2$ a Pb^{2+} en agua destilada a la concentración que figura en abscisas, y se precipita con un exceso del 20% de Na_2SO_4, midiéndose la concentración residual de plomo por voltametría de redisolución. ¿Qué ensayos de control se deben hacer para que la coprecipitación se pueda usar para eliminar una gran cantidad de plomo inorgánico, separándolo de una pequeña cantidad de $(CH_3CH_2)_3PbCl$ que hay en agua de mar, sin perder alquilplomo?

28.D. Una muestra de suelo contiene materia inorgánica que es soluble en ácido, algo de materia orgánica y algunos minerales, que no se disuelven en ninguna combinación posible de ácidos calientes. Sugerir un procedimiento para disolver toda la muestra.

Problemas

Estadística de muestreo

28.1. Explicar lo que quiere decir la siguiente afirmación: «Si no se conoce la historia completa de una muestra con certeza, se debe recomendar al analista que no pierda tiempo en analizarla.»

28.2. ***a*)** Al analizar un barril de pólvora, la desviación estándar de muestreo es $\pm 4\%$ y la desviación estándar del procedimiento analítico $\pm 3\%$. ¿Cuál es la desviación estándar total?
***b*)** ¿A qué valor se debe reducir la desviación estándar de muestreo para que la desviación estándar total sea de $\pm 4\%$?

28.3. ¿Qué cantidad de muestra, según la figura 28.3, se puede esperar que presente una desviación estándar de muestreo de $\pm 6\%$?

28.4. Explicar cómo preparar un polvo de diámetro medio de partícula de 100 μm usando los tamices de la tabla 28.2. ¿Cómo se designaría el tamaño de malla de la partícula?

28.5. Después de la ecuación 28.4 hay un ejemplo de una mezcla de partículas de KCl y KNO_3 de 1 mm de diámetro en una relación numérica 1:99. Una muestra que contiene 10^4 partículas pesa 11,0 g. ¿Qué número de partículas se espera que sean de KCl, así como su desviación estándar en una muestra que pesa $11,0 \times 10^2$ g?

28.6. Al tirar al aire una moneda, la probabilidad de que salga una de las caras es $p = q = \frac{1}{2}$, de acuerdo con las ecuaciones 28.2 y 28.3. Si se lanza n veces, el número esperado de caras es igual al número esperados de cruces $= np = nq = \frac{1}{2}n$. La desviación estándar relativa esperada para n lanzamientos es $\sigma_n = \sqrt{npq}$. A partir de la tabla 4.1 se espera que el 68,3% de los resultados esté dentro de $\pm 1\sigma_n$ y el 95,5% dentro de $\pm 2\sigma_n$.
***a*)** Hallar la desviación estándar esperada para el número de caras en 1000 lanzamientos.
***b*)** Interpolando en la tabla 4.1, hallar el valor de z que incluye el 90% de área de la curva de Gauss. Se espera que el 90% de los resultados esté dentro de este número de desviaciones estándar respecto a la media.
***c*)** Si se repiten los 1000 lanzamientos de la moneda muchas veces, ¿qué intervalo de número de caras se puede esperar que incluya el 90% de los resultados? (Por ejemplo, la respuesta podría ser «el intervalo entre 490 y 510 será observado el 90% del tiempo».)

28.7. Al analizar un lote de composición aleatoria, la desviación estándar de muestreo es $\pm 5\%$. Suponiendo despreciable el error del procedimiento analítico, ¿cuántas muestras se deben analizar para tener un 95% de confianza de que el error de la media se encuentra dentro del intervalo $\pm 4\%$ del valor verdadero? Responder a la misma pregunta para un nivel de confianza del 90%.

28.8. En un estudio semejante a la de la figura 28.3, la constante de muestreo hallada es $K_s = 20$ g.
***a*)** ¿Qué cantidad de muestra se necesita tomar para que la desviación estándar de muestreo sea $\pm 2\%$?
b*)** ¿Cuántas muestras del tamaño dado en ***a se necesitan para tener un 90% de confianza de que se conoce la media dentro de $\pm 1,5\%$?

28.9. Consideremos una mezcla aleatoria que contiene 4,00 g de Na_2CO_3 (densidad 2,532 g/mL) y 96,00 g de K_2CO_3 (densidad 2,428 g/mL) de partículas esféricas uniformes de radio 0,075 mm.
***a*)** Calcular la masa de una partícula de Na_2CO_3, y el número de partículas de Na_2CO_3 que hay en la mezcla. Hacer lo mismo con el K_2CO_3.

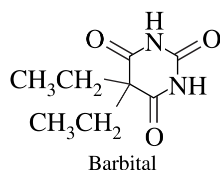
b) ¿Qué número de partículas se puede esperar que haya en 0,10 g de la mezcla?
c) Calcular la desviación estándar relativa al número de partículas de cada tipo, al tomar una muestra de 0,100 g de la mezcla.

Preparación de muestra

28.10. A partir de sus potenciales estándar de reducción, indicar cuáles de los siguientes metales es de esperar que se disuelvan en HCl mediante la reacción $M + nH^+ \rightarrow M^{n+} + \frac{n}{2}H_2$: Zn, Fe, Co, Al, Hg, Cu, Pt, Au. (Cuando el potencial predice que el elemento se disuelve, probablemente será así. Si se espera que se disuelva, es posible que se disuelva si no interfieren otros procesos. Las predicciones basadas en potenciales estándar de reducción a 25 °C son sólo orientativas, porque los potenciales y las actividades en disoluciones concentradas calientes varían mucho de las de la tabla de potenciales estándar.)

28.11. Se utilizó el siguiente procedimiento de incineración húmeda para medir arsénico en muestras orgánicas de suelo por espectroscopia de absorción atómica: Se calentó en una bomba de teflón de 150 mL una muestra de 0,1 a 0,5 g, en un horno de microondas, durante 2,5 min, con 3,5 mL de HNO_3 al 70%. Después de enfriar se añadió una mezcla formada por 3,5 mL de HNO_3 70%, 1,5 mL de $HClO_4$ 70%, y 1,0 mL de H_2SO_4, y la muestra se calentó durante 3 intervalos de 2,5 min, con periodos intermedios de 2 min sin calentar. Se diluyó la disolución final con HCl 0,2 M para hacer el análisis. Explicar por qué no se añadió $HClO_4$ hasta la segunda calefacción.

28.12. El barbital se puede aislar de la orina por extracción en fase sólida usando sílice-C_{18}. A continuación se eluye con acetona:cloroformo 1:1. Explicar el fundamento de este procedimiento



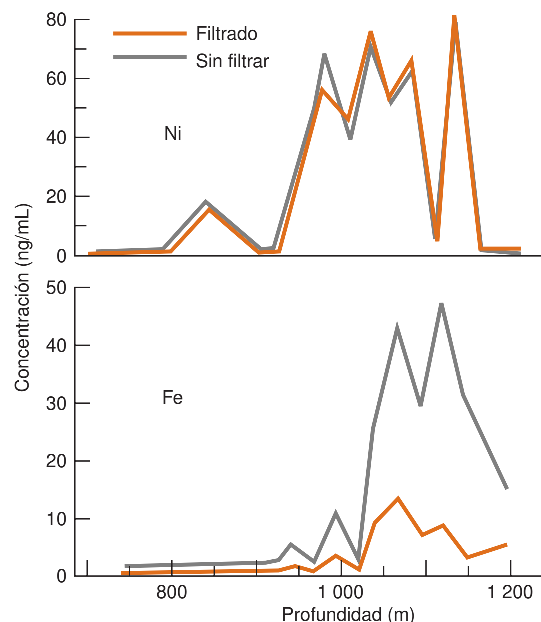
Barbital

28.13. Teniendo presente la tabla 28.7, explicar cómo se puede usar una resina de intercambio aniónico para absorber y analizar el SO_2 desprendido por combustión.

28.14. Muchos metales presentes en el agua de mar se pueden preconcentrar antes de su análisis por coprecipitación con $Ga(OH)_3$. A 10,00 mL de agua de mar se añaden 200 μL de una disolución de HCl que contiene 50 mg de Ga^{3+}. Cuando se lleva el pH a 9,1 con NaOH, se forma un precipitado coloidal. Después de centrifugar para aglomerar el precipitado, se tira el agua y se lava el gel con agua. A continuación se disuelve el gel en 50 μL de HNO_3 1 M, y se aspira en un plasma acoplado por inducción para hacer el análisis por emisión atómica. El factor de preconcentración es de 10 mL/50 μL = 200. La figura muestra la concentración del metal en agua de mar en función de la profundidad cerca de fuentes hidrotermales.

a) ¿Cuál es la relación atómica (Ga añadido)/(Ni en el agua de mar) de la muestra con la mayor concentración de Ni?

b) Los resultados indicados mediante líneas grises se obtuvieron con muestras de agua de mar que no se filtraron antes de la coprecipitación. Las líneas coloreadas se refieren a muestras filtradas. Los resultados de Ni no varían entre los dos procedimientos, pero sí lo hacen los del Fe. Explicar qué significa esto.



Perfil en profundidad de elementos en agua de mar en las proximidades de fuentes hidrotermales. [De T. AKAGI y H. HARAGUCHI, «Simultaneous Multielement Determination of Trace Metals Using 10 mL of Seawater by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry with Gallium Coprecipitation y Microsampling Technique», *Anal. Chem.,* **1990**, *62*, 81.]

28.15. Se analizó titanato de bario, una cerámica usada en electrónica, por el siguiente procedimiento: en un crisol de Pt se mezcló 1,2 g de Na_2CO_3 con 0,8 g de $Na_2B_4O_7$ y 0,314 6 g de muestra problema. Después de fundir a 1000 °C en un horno durante 30 min, se extrajo el sólido enfriado con 50 mL de HCl 6 M, se pasó a un matraz aforado de 100 mL, y se enrasó. Una alícuota de 25,00 mL se trató con 5 mL de ácido tartárico al 15% (que forma complejo con el Ti^{4+} y lo mantiene en disolución acuosa) y 25 mL de tampón amoniacal de pH 9,5. La disolución se trató con reactivos orgánicos que forman complejos con el Ba^{2+}, y el complejo de Ba se extrajo con CCl_4. Después de acidificar (para liberar al Ba^{2+} del complejo orgánico), el Ba^{2+} se retroextrajo con HCl 0,1 M. La disolución acuosa final se trató con tampón amoniaco y azul de metiltimol (un indicador de iones metálicos), y se valoró consumiendo 32,49 mL de EDTA 0,011 44 M. Hallar el % en peso de Ba en la cerámica.

28.16. Los equilibrios ácido-base del Cr(III) se resumen en el problema 11.35. El Cr(VI) en disolución acuosa por encima de pH 6 existe en forma tetraédrica amarilla de ion cromato, CrO_4^{2-}. Entre pH 2 y 6 existe un equilibrio entre $HCrO_4^-$ y dicromato de color anaranjado, $Cr_2O_7^{2-}$. El Cr(VI) es cancerígeno, pero el Cr(III) no se considera perjudicial. Para determinar el contenido de Cr(VI) en el

polvo atmosférico en los sitios de trabajo, se sigue el siguiente procedimiento.

1. Se recoge polvo haciendo pasar un volumen conocido de aire a través de un filtro de cloruro de polivinilo de un tamaño de poro de 5 μm.

2. Se coloca el filtro en un tubo de centrífuga, y se le añade 10 mL de una mezcla de $(NH_4)_2SO_4$ 0,05 M/tampón pH 8, NH_3 0,05 M. El filtro sumergido se agita mediante vibración ultrasónica durante 30 minutos a 35 ºC, para disolver todo el Cr(III) y Cr(VI).

3. Se pasa un volumen medido del extracto anterior por un intercambiador aniónico «básico fuerte» (tabla 26.1), que se encuentra en la forma de Cl^-. Se lava la resina con agua destilada. La porción de extracto percolado que contiene Cr(III) y el lavado se desechan.

4. A continuación se eluye de la columna el Cr(VI) con una porción de la mezcla $(NH_4)_2SO_4$ 0,05 M/tampón pH 8, NH_3 0,05 M.

5. La disolución del Cr(VI) eluido se acidifica con HCl, y se trata con una disolución de 1,5-difenilcarbacida, que es un reactivo que forma un complejo coloreado con Cr(VI). La concentración del complejo se mide por su absorbancia en el visible.

***a*)** ¿Qué especie de cromo, Cr(III) o Cr(VI), predomina a pH 8?

***b*)** ¿Qué objeto tiene el intercambiador aniónico en el paso 3?

***c*)** ¿Por qué se usa un intercambiador aniónico «básico fuerte» y no «básico débil»?

***d*)** ¿Por qué se eluye el Cr(VI) en el paso 4, y no en el 3?

28.17. El vertedero de varias localidades, situado donde se indica en el diagrama, se controló para comprobar que no contamina con productos tóxicos el suministro de agua local. Se analizaron los pozos existentes en 21 localidades a lo largo de un año, y se observaron contaminantes sólo en los puntos 8, 11, 12 y 13. Controlar los 21 puntos cada mes es muy caro. Sugerir una estrategia de utilizar *muestras compuestas* (recuadro 0.1) de más de un pozo, para reducir los costes de un control rutinario. ¿Cómo afectará ese esquema a la cantidad mínima detectable de contaminantes en un pozo particular?

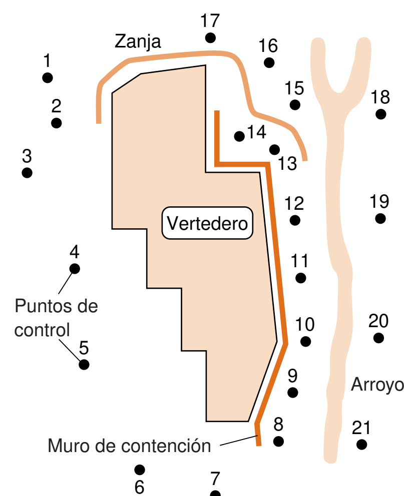


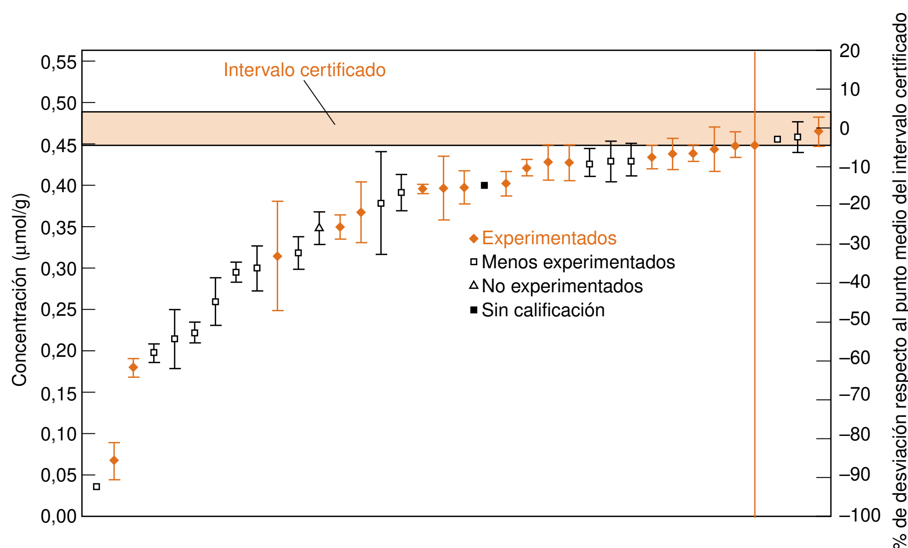
Diagrama de un vertedero de varias localidades donde se muestran los pozos usados para controlar el agua subterránea. [Adaptado de P.-C. Li y R. Rajagopal, *Am. Environ. Lab.,* October 1994, p. 37.]

Prácticas de laboratorio

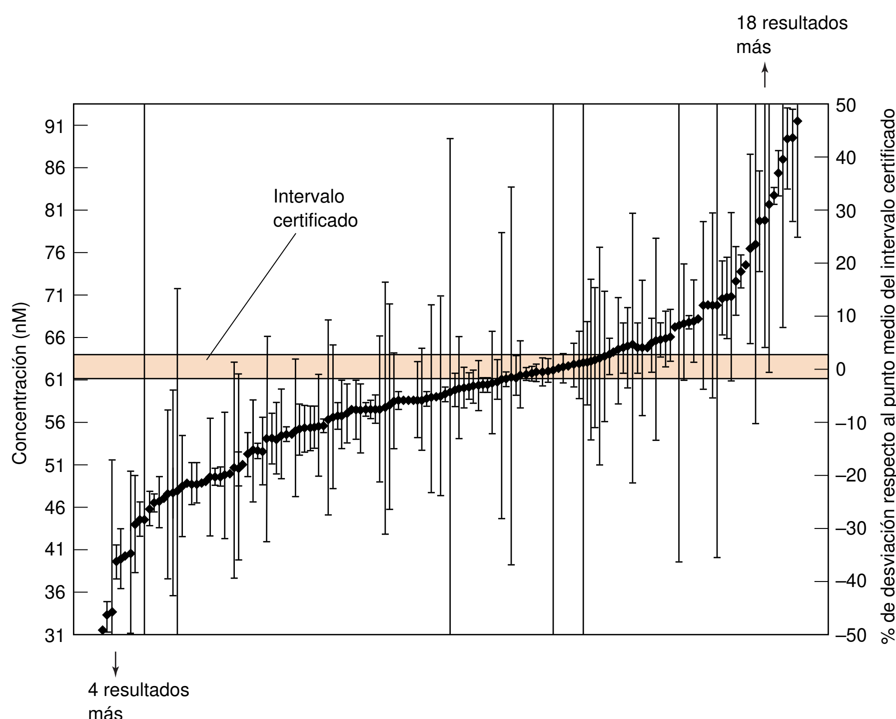
P. B. O'Hara, J. A. Sanborn y M. Howard, «Pesticides in Drinking Water: Project -Based Learning Within the Introductory Chemistry Curriculum», *J. Chem. Ed.,* **1999**, *76*, 1673. (Práctica de extracción en fase sólida.)

Garantía de calidad

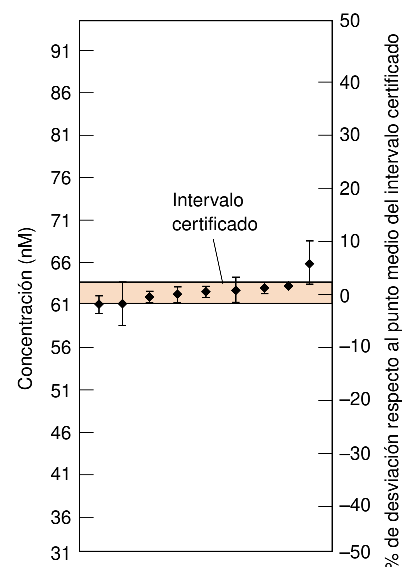
La necesidad de garantía de calidad



a) **Medida de plomo en polietileno por diferentes laboratorios. Los laboratorios se consideran a sí mismos como «experimentados», «menos experimentados» o «no experimentados» en este análisis.** [Tomado de P. De Bièvre y P. D. P. Taylor, «'Demonstration' vs. 'Designation' of Measurement Competence: The Need to Link Accreditation to Metrology», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **2000**, *368*, 567.]



b) **Medida de plomo en agua de río por diferentes laboratorios. Todos los laboratorios representados en este gráfico seguían un sistema de gestión de calidad reconocido.**



c) **Medida de plomo en agua de río por diferentes institutos nacionales de medida.**

El Instituto de Materiales de Referencia y Medidas de Bélgica realiza un programa internacional de evaluación de medidas, para que los laboratorios que participan en él puedan valorar la fiabilidad de sus medidas químicas. La figura (*a*) muestra que de los 36 laboratorios que midieron plomo en polietileno, que se encuentra a una concentración «certificada» de 0,470 ± 0,002 1 μmol/g (97,4 ± 4,3 μg/g, área rayada), 22 laboratorios dieron resultados cuyas barras de error no incluyen datos del intervalo certificado. El «intervalo certificado» se determinó mediante un cuidadoso trabajo, basado en métodos considerados de máxima fiabilidad. Todos los resultados que están fuera del intervalo son bajos, lo que indica un error sistemático serio en el procedimiento. Si se hubiera dado como valor «certificado» la media de todos los resultados, el valor certificado hubiera sido falso.

La figura (*b*) muestra resultados parciales de plomo en agua de río, de un nivel certificado de 62,3 ± 1,3 nM (12,9 ± 0,3 ng/L). De los 181 laboratorios participantes, 18 dieron resultados por exceso en más de un 50%, y 4 dieron resultados de más del 50% por debajo del nivel certificado. Aun cuando la mayoría de los laboratorios de este estudio emplearon procedimientos reconocidos en gestión de calidad, una gran parte de los resultados no incluían el intervalo certificado. La figura (*c*) muestra que cuando la misma agua de río fue analizada por nueve institutos nacionales de medida diferentes, donde se trabaja con el máximo cuidado, todos los resultados fueron muy próximos al intervalo certificado.

Estos ejemplos demuestran que no hay garantía de que los resultados sean fiables, incluso si han sido obtenidos por laboratorios «acreditados», y usando procedimientos aceptados. Se necesitan ensayos «ciegos» de muestras de contenido conocido, pero desconocido por el analista cuando hace el análisis, para detectar procedimientos defectuosos, y así poder corregirlos. Además, se precisa una comprobación periódica de muestras ciegas, para demostrar que se mantiene esa fiabilidad.

El proceso analítico explicado en el apartado 0.2 se esquematiza en la figura 29.1. El *control de calidad* y la *garantía de calidad* juegan un papel central para asegurar la fiabilidad de los resultados analíticos.[1] Estos dos términos a menudo se usan juntos, y su significado es algo difuso. El **control de calidad** son las medidas activas tomadas para asegurar la exactitud y precisión de los resultados analíticos. De ordinario, el control de calidad se basa en **procedimientos estándar de trabajo** escritos, que especifican exactamente qué pasos hay que seguir desde que se toma la muestra hasta el cálculo de resultados. Los procedimientos estándar de trabajo podrían describir cómo hay que tomar y conservar muestra, la preparación de patrones, la limpieza de recipientes, el calibrado de equipos y su mantenimiento periódico, etc. Para muchos, el término **garantía de calidad** comprende las indicaciones cuantitativas que valoran si los datos han tenido en cuenta las exigencias de calidad. La garantía de calidad podría incluir datos que muestren que una curva de calibrado es lineal, que los blancos apropiados dan las señales bajas esperadas, y que los análisis replicados son reproducibles. La garantía de calidad podría incluir la documentación que acrediten que las muestras han sido guardadas adecuadamente, que los instrumentos se han mantenido, que las variaciones de los resultados de un instrumento son pequeñas y aleatorias, y que el analista hace ensayos periódicos de control. En la documentación consta la persona determinada que acepta responsabilizarse de cada paso. Lo que acabamos de describir como *garantía de calidad* a veces se llama *evaluación de la calidad*.

Según algunos, el término *garantía de calidad* tiene un significado más amplio, que comprende control de calidad, evaluación de la calidad y toda la documentación relacio-

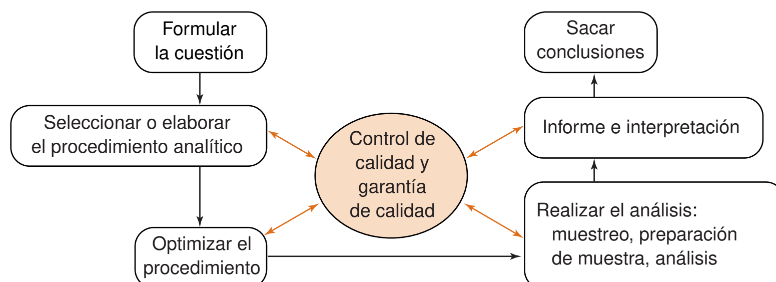


Figura 29.1 Control de calidad y garantía de calidad son las medidas que hay que tomar para producir resultados analíticos fiables, y para dejar constancia por escrito de que se cumplen los requisitos.

nada. El título de este capítulo, «Garantía de calidad», se refiere a todos los procedimientos, datos y documentos destinados a producir datos analíticos fiables y demostrar que los resultados son exactos y precisos.

Las agencias estatales generalmente exigen que los laboratorios estén «acreditados», para poder hacer ensayos exigidos por legislación. Para acreditarse, el laboratorio tiene que demostrar su competencia para analizar determinadas muestras reales, que tiene los procedimientos de control y garantía de la calidad necesarios y que establece registros donde consta que estos procedimientos se siguen siempre. Periódicamente, el laboratorio debe demostrar que mantiene su competencia, analizando muestras ciegas certificadas. «Ciego» significa que la composición de la muestra no es conocida por el analista, pero sí por la agencia que la suministra. Al principio de este capítulo se mostró que la acreditación y la documentación *no garantizan* la fiabilidad de los análisis químicos. Los ensayos ciegos de muestras certificadas son la forma más clara de medir la competencia.

No hay mejor garantía de un método analítico y de un analista que los ensayos ciegos.

29.1 Elaboración y optimización de un método

Una pregunta importante al seleccionar y elaborar un método analítico es «¿cuáles son los **objetivos de calidad de los datos**?» ¿Qué grado de exactitud y precisión se requiere? En 2001, la Agencia de Protección Medioambiental de los EE.UU. publicó una norma que reducía la cantidad permitida de arsénico en agua potable de 50 a 10 ppb (ng/g). El arsénico es un conocido cancerígeno. La mayoría de las redes municipales de suministro de aguas están bastante por debajo del límite de 50 ppb, y podrían haber estado usando un método analítico con un 50% de incertidumbre, dando resultados como 8 ± 4 ppb, que está francamente por debajo del límite permitido de 50 ppb. El nuevo estándar requerirá métodos mejores, capaces de medir concentraciones más bajas de arsénico con mejor precisión. El valor 8 ± 4 no estaría dentro de la norma de 10 ppb, sí en cambio un resultado de 8 ± 1.

Otro objetivo de calidad de datos podría ser la «calidad de la información» frente a la calidad de datos.[2] Si un distrito escolar desea emitir un juicio sobre la posible contaminación de un solar, y tiene 10 000 dólares para realizar esta tarea, podría hacer 10 análisis precisos de 10 puntos, por un valor de 1000 dólares cada uno, o 100 análisis menos precisos en 100 puntos. Es probable que la información de 100 análisis menos precisos fuera más valiosa que 10 análisis de información más precisa. Sacrificando la calidad de cada medida, el conocimiento global de la contaminación en el solar mejoraría, porque se investigan más puntos.

Los métodos analíticos se seleccionan para satisfacer unas necesidades específicas, como son la calidad de datos, las limitaciones de costes y la disponibilidad de equipos. Una vez que se ha escogido un método, se debe seleccionar la forma de preparar la muestra y los procedimientos analíticos. Por ejemplo, el apartado 24.5 esboza los pasos que hay que seguir para elaborar un método en cromatografía de gases, y el apartado 25.3 describe cómo diseñar una separación cromatográfica por cromatografía de líquidos de alta resolución en fase inversa.

La elaboración de un método no significa determinar el modo de hacer un análisis con la «máxima calidad». Significa encontrar una manera de satisfacer los objetivos de calidad de los datos, teniendo en cuenta los condicionantes prácticos. En cromatografía, el coste está relacionado con el tiempo del análisis, de modo que el tiempo debe ser lo más corto posible. Basta que el analito deseado se separe de los picos más cercanos. Una vez seleccionada la manera de detectar un ion o de seguir una determinada reacción (apartado 22.4), no es necesario hacer una separación cromatográfica, si la señal de espectrometría de masas es específica del analito deseado. Por ejemplo, en la figura 24.18, el analito fensulfotión no se separa por completo de los picos próximos en el cromatograma reconstituido de iones totales. Sin embargo, los componentes solapados no aparecen en el cromatograma, que se registra siguiendo una reacción seleccionada. Otros criterios para elaborar un método son las limitaciones de equipo. Por ejemplo, es deseable que la presión se mantenga relativamente baja en cromatografía de líquidos de alta resolución, puesto que de esa manera se prolonga la vida de las columnas y de las juntas.

Una vez que se ha escogido un método, normalmente se tienen que optimizar los parámetros de trabajo. La manera menos eficaz de hacerlo es variando un parámetro cada vez mientras se mantienen constantes los demás. Existen procedimientos más eficaces, como son el *diseño experimental factorial fraccionado*[3] y la *optimización mediante simplex*.[4] Una explicación detallada de estos temas está fuera del alcance de este capítulo, pero en las referencias se citan excelentes artículos sobre los mismos.

29.2 Validación de un método

La **validación de un método** es el procedimiento para demostrar que el método analítico es aceptable para el fin que se pretende.[5] En Química farmaceútica, las exigencias de validación de un método, a efectos del cumplimiento de normas, comprenden estudios de *especificidad del método, linealidad, exactitud, precisión, intervalo de validez, límite de detección, límite de cuantificación* y *robustez*.

Especificidad

La **especificidad** es la capacidad de un método analítico para distinguir un analito de todo lo que pueda existir además de él en la muestra. La figura 29.2 muestra un electroferograma de un preparado del medicamento cefotaxima (pico 4), que contiene un 0,2% p de impurezas conocidas, normalmente presentes y que proceden de su síntesis. Un requisito razonable de especificidad podría ser que se consiga una separación hasta la base entre el analito (cefotaxima) y todas las impurezas que pueda haber presentes. La *separación hasta la base* significa una resolución igual o mayor que 1,5, como se ilustra en la figura 23.10. En la figura 29.2, el pico 3 de impureza no está completamente resuelto del de cefotaxima. En este caso, otro criterio razonable de especificidad podría ser que las impurezas no resueltas, en su concentración máxima esperada, no afectasen al ensayo de cefotaxima en más de un 0,5%. Si estuviéramos intentando medir las impurezas, en contraposición a determinar cefotaxima, un criterio razonable de especificidad es que todos los picos de impurezas de más de un 0,1% de área en el electroferograma estuviesen separados hasta la base respecto a la cefotaxima.

Cuando se elabora un ensayo de pureza es necesario fijar las impurezas que hay que añadir deliberadamente para hacer la prueba de especificidad. Para comprobar la formulación de un medicamento, puede ser deseable comparar el medicamento puro con otro que contenga adiciones de todos los posibles subproductos sintéticos e intermedios, los productos de degradación y los excipientes. (Los excipientes son sustancias añadidas para dar forma o consistencia deseada.) Los productos de degradación se podrían introducir exponiendo el material puro al calor, luz, humedad, ácidos, bases y oxidantes para que descompusiesen ~20% del material original.

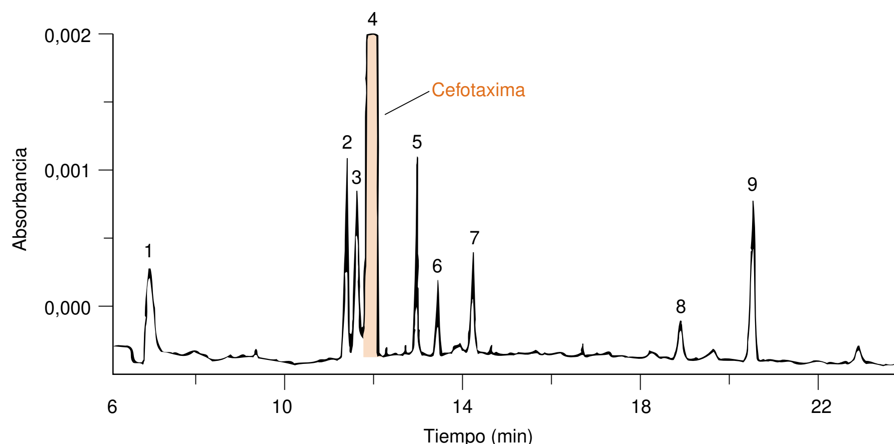


Figura 29.2 Electroferograma del fármaco cefotaxima (pico 4), al que se ha añadido impurezas conocidas (picos 2, 3, 5-9) procedentes de la síntesis del fármaco. El pico 1 es un marcador de flujo electroosmótico. Se observan picos algo más pequeños procedentes de impurezas desconocidas. La separación se hizo por cromatografía electrocinética micelar (apartado 26.6). [Tomado de H. Fabre y K. D. Altria, «Key Points for Validating CE Methods, Particularly in Pharmaceutical Analysis», *LC-GC,* **2001**, *19*, 498.]

Linealidad

La **linealidad** mide el grado en que la respuesta analítica respecto a la concentración (o cantidad) del analito se ajusta a una función lineal. Si se quiere conocer la concentración del analito en una preparación farmacéutica, por ejemplo, se evalúa la linealidad de la curva de calibrado con 5 disoluciones estándar que abarcan el intervalo de 0,5 a 1,5 veces la concentración esperada de analito. Cada patrón debe prepararse y analizarse 3 veces con este fin. (Este procedimiento requiere $3 \times 5 = 15$ patrones, más 3 blancos.) Para preparar una curva de calibrado, que puede tener de 0,1 a 1% p, por ejemplo, de una impureza, se prepararía una curva de calibrado con 5 estándares que abarquen el intervalo de 0,05 a 2% en peso de esa impureza.

R^2 es un buen diagnóstico. Si disminuye de repente (o lentamente) después de establecer un método, algo funciona mal en el procedimiento.

R^2 debe ser muy próximo a 1 para que represente un verdadero ajuste lineal. Los puntos de la figura 5.1 no se ajustan muy bien a una línea recta, pues tienen $R^2 = 0{,}985$.

Una medida superficial, pero frecuente, de linealidad es el *coeficiente de correlación al cuadrado, R^2*:

$$\textit{Coeficiente de correlación al cuadrado:}\quad R^2 = \frac{\left[\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\right]^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2} \qquad \textbf{(29.1)}$$

donde $\bar{x}$ es la media de todos los valores de *x,* e $\bar{y}$ es la media de todos los valores de *y*. Un modo fácil de hallar R^2 es con la función ESTIMACIÓN.LINEAL en Excel. En el ejemplo de la página 84 se introducen los valores de *x* e *y* en las columnas A y B. Como se indica en el ejemplo, la función ESTIMACIÓN.LINEAL produce una tabla en las celdas E3:E5, que contienen la pendiente y la ordenada en el origen por mínimos cuadrados, y sus desviaciones estándar. El R^2 aparece en la celda E5. Para un componente mayoritario de un problema, un valor de R^2 por encima de 0,995 o quizá 0,999, se considera un buen ajuste para la mayoría de los fines.

Un mejor indicador de linealidad es un gráfico con las desviaciones verticales de los datos experimentales respecto a la línea recta obtenida por mínimos cuadrados. La parte inferior izquierda de la figura 29.3 muestra los datos que se ajustan a una recta bastante bien, con un $R^2 = 0{,}996\,5$. Las desviaciones verticales de los puntos de datos respecto a la recta de mínimos cuadrados ($y_{\text{observada}} - y_{\text{calculada}}$) se muestran en la parte superior izquierda. Por el contrario, el lado inferior derecho de la figura 29.3 muestra datos que no se ajustan tan bien a una recta ($R^2 = 0{,}969\,5$). Además, las desviaciones verticales registradas en la parte superior derecha tienden a ser negativas en la izquierda, positivas en el centro y negativas de nuevo a la derecha. Esta forma de variación sistemática de las variaciones verticales sugiere que debería trazarse una curva, y no una recta a través de los puntos experimentales. La curva en trazos en la parte inferior derecha, que es un polinomio cuadrático, se ajusta a los datos claramente mejor que una recta.

Otro criterio de linealidad es que la ordenada en el origen de la curva de calibrado (después de restar la respuesta del blanco de cada estándar) debe ser próxima a 0. Un grado aceptable de *proximidad a 0* podría ser un 2% de la respuesta del valor buscado de analito. En un ensayo de las impurezas, que están presentes en concentraciones menores que la del componente mayoritario, un valor aceptable podría ser de $R^2 \geq 0{,}98$ para un intervalo de 0,1 a 2% p, y la ordenada en el origen debería ser ≤10% de la respuesta de un estándar al 2% p.

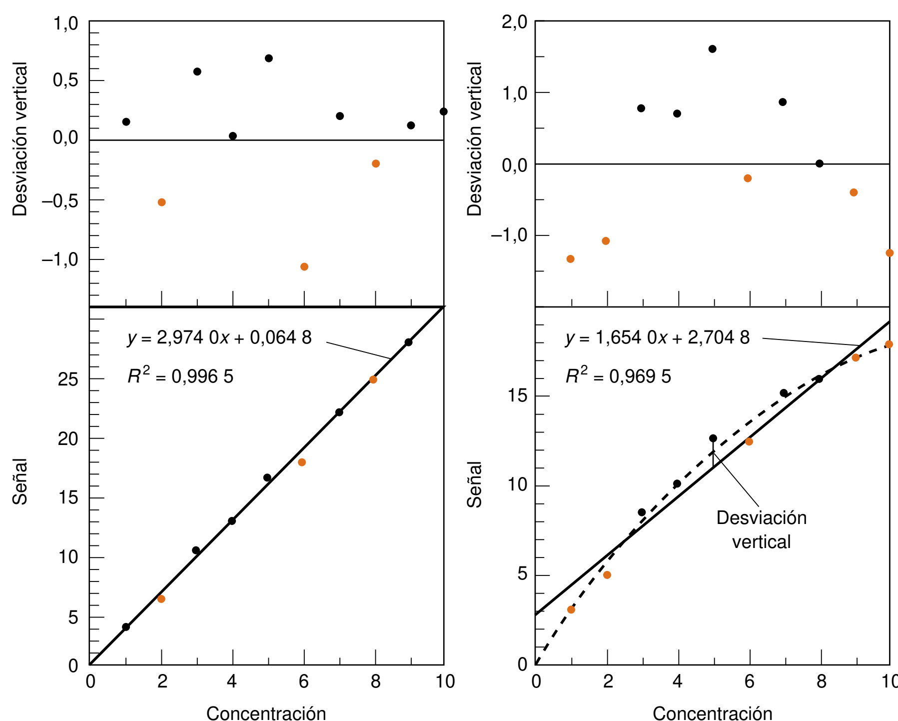


Figura 29.3 Modo de detectar un ajuste no lineal. Si las desviaciones verticales son sistemáticamente positivas y negativas en diferentes regiones, los datos probablemente se ajustan mejor a una curva que a una línea recta.

Exactitud

La *exactitud* es la «proximidad a la verdad». Los modos de demostrar la exactitud son:

1. Analizar un *material estándar de referencia* (recuadro 3.1) con una matriz semejante a la de la muestra desconocida. El método debe encontrar el valor certificado del analito en el material de referencia, dentro de la precisión (incertidumbre aleatoria) del método.
2. Comparar los resultados de métodos analíticos diferentes. Deben coincidir con la precisión esperada.
3. Analizar una muestra de blanco *dopado* con una cantidad conocida de analito. La matriz debe ser la misma que la del problema. Cuando se analiza un componente mayoritario, se deben hacer tres replicados en cada uno de los tres niveles desde 0,5 a 1,5 veces la concentración esperada de la muestra. Cuando se analizan impurezas, las adiciones deben abarcar los tres niveles de concentraciones esperadas, como son de 0,1 al 2% p.
4. Si no se puede preparar un blanco con la misma matriz que la muestra problema hay que hacer *adiciones de estándar* de analito a la muestra. Un análisis exacto deben encontrar la cantidad conocida de analito que se ha añadido.

El dopado es la adición de una sustancia conocida con una concentración también conocida.

Analizar un blanco dopado es el método más común de evaluar la exactitud, porque normalmente no se dispone de materiales de referencia, y puede no ser fácil tener a mano un segundo método analítico. Este método asegura que la matriz de la muestra y el estándar añadido son esencialmente los mismos.

Los criterios de exactitud dependen del método analítico y del nivel de analito. Un ejemplo de una especificación de exactitud es que el análisis recupera un 100 ± 2% del constituyente mayoritario añadido. Para una impureza, la especificación podría ser que la recuperación estuviera dentro del 0,1% p absoluto o de ± 10% relativo.

Precisión

La *precisión* es la reproducibilidad de un resultado. La *precisión instrumental*, también llamada *precisión de inyección*, es la reproducibilidad observada cuando la misma cantidad de una muestra se introduce repetidas veces en un instrumento. La falta de precisión instrumental podría provenir de variaciones en la cantidad inyectada y en variaciones de la respuesta del instrumento. Normalmente se hacen al menos 10 inyecciones replicadas para evaluar la precisión del instrumento.

Los automuestreadores de cromatografía y de espectroscopia atómica horno de grafito, por ejemplo, mejoran la precisión en un factor de 3 a 10 veces comparada con la que se obtiene manualmente.

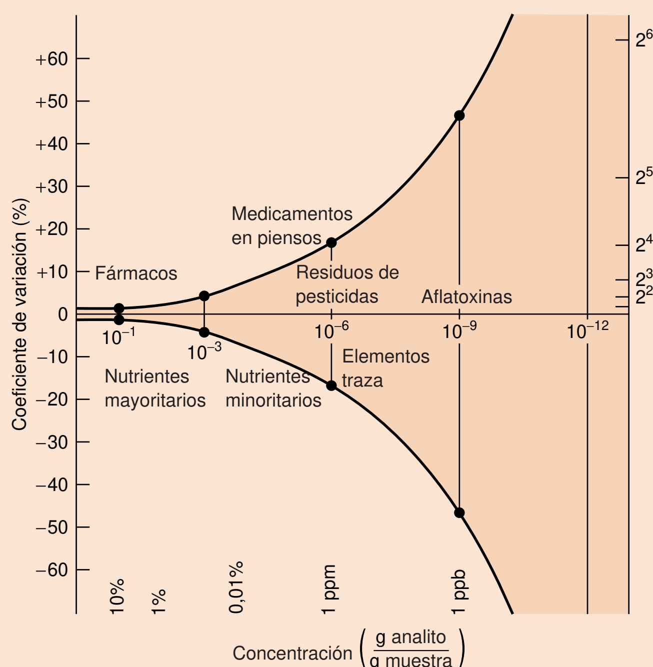
La *precisión entre ensayos* se evalúa analizando alícuotas de un material homogéneo varias veces, por una misma persona, un mismo día y con el mismo equipo. Cada análisis es independiente, de manera que la precisión entre ensayos indica la reproducibilidad del método analítico. La variabilidad entre ensayos es de esperar que sea mayor que la variabilidad del instrumento, porque incluye más pasos y cada uno de ellos tiene su propia variación aleatoria. Por ejemplo, podría haber pequeñas variaciones de cantidad de muestra perdida, al preparar la muestra de cada una de las alícuotas, y pequeñas variaciones en los volúmenes añadidos de reactivo. Ejemplos de especificaciones podrían ser que la precisión del instrumento es igual o menor que un 1%, y la precisión entre ensayos igual o menor que un 2%.

También se podría hablar de una precisión dentro de un laboratorio o *precisión intermedia* (*ruggedness)*, que es la variación observada cuando diferentes personas hacen un ensayo en diferentes instrumentos y en diferentes días en un mismo laboratorio. Cada análisis debe emplear reactivos preparados independientemente y diferentes lotes de la misma columna cromatográfica de un mismo fabricante.

La *precisión entre laboratorios* es la reproducibilidad observada cuando se analizan alícuotas de la misma muestra por diferentes analistas en diferentes laboratorios y en fechas diferentes, usando equipos y reactivos de cada uno de los laboratorios. La precisión entre laboratorios es la medida más general de reproducibilidad de un procedimiento. A veces la precisión entre laboratorios se llama simplemente *reproducibilidad* de un método, porque es la medida más general de reproducibilidad.

La precisión entre laboratorios empeora a medida que disminuye la concentración de analito en la muestra. Las observaciones resumidas en el recuadro 29.1 indican que aunque se puede esperar una precisión entre laboratorios de ~3% cuando el contenido del analito es 10% p, la precisión empeora a un ~16% cuando la concentración del analito es de 1 ppm.

Recuadro 29.1 La trompeta de Horwitz: Variación en ejercicios de colaboración entre laboratorios



Coeficiente de variación de resultados entre laboratorios en función de la concentración de la muestra (expresada como g analito/g muestra). A la región sombreada se le ha llamado «la Trompeta de Horwitz», por la forma como se abre. [Tomado de W. HORWITZ, «Evaluation of Analytical Methods Used for Regulation of Foods and Drugs», *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 67A.]

Una observación empírica desconcertante es la falta de reproducibilidad de los resultados obtenidos por diferentes laboratorios, al analizar muestras idénticas. Estos *ensayos entre laboratorios* se hacen rutinariamente para validar nuevos procedimientos analíticos, especialmente los que se destinan a reglamentaciones. La forma típica de hacerlos es dando a 5 ó 10 laboratorios las mismas muestras y el mismo procedimiento escrito. Cada uno de los laboratorios aplica el procedimiento, y da sus resultados. Si todos los resultados son «semejantes», y no hay ningún error sistemático importante, el método se considera «fiable».

El **coeficiente de variación** (CV) de una serie de medidas es la desviación estándar dividida por la media: CV $= s/\bar{x}$. De ordinario, el coeficiente de variación se expresa como un porcentaje de la media: CV(%) $= 100 \cdot s/\bar{x}$. Cuanto menor es el coeficiente de variación, más precisa es la serie de medidas.

Revisando más de 150 ensayos entre laboratorios, con diferentes analitos medidos con diferentes técnicas, se observó que el coeficiente de variación de los valores medios dados por los diferentes laboratorios aumentaban a medida que disminuía la concentración del analito. En el mejor de los casos, el coeficiente de variación nunca resultó mejor que la curva que aparece en la figura, cuya ecuación es[6]

Curva de Horwitz: $$\text{CV}(\%) \approx 2^{(1\,-\,0{,}5\,\log C)}$$

donde C es la fracción de analito en la muestra (C = g analito/g muestra). El coeficiente de variación dentro de un laboratorio es, aproximadamente, la mitad o dos tercios de la variación entre laboratorios. Los resultados experimentales podrían variar de la curva idealizada de Horwitz en un factor, aproximadamente, de 2 en dirección vertical, y en un factor de 10 en dirección horizontal. Horwitz observó, además, que entre un 5 y un 15% de todos los resultados de los laboratorios eran «sospechosos»: estaban claramente fuera de la zona donde se agrupaban otros resultados. Esta incidencia de resultados sospechosos está más allá de las previsiones estadísticas.

Cuando la concentración de un analito es de 1 ppm, el coeficiente de variación entre laboratorios es del 16%. Cuando la concentración es de 1 ppb, el coeficiente de variación es 45%. Los redactores de normas deben tener en cuenta estas variaciones entre laboratorios para fijar los niveles permitidos de un analito. La distribución de Gauss nos indica que aproximadamente el 5% de las medidas están por encima de $\bar{x} + 1{,}65s$ (apartado 4.1). Si la concentración permitida de un analito es 1,0 ppb, la cantidad medida que se podría permitir sería $1{,}65 \times 0{,}45$ mayor, o sea alrededor de 1,7 ppb. Esta concentración da una tasa de 5% de valores positivos falsos, que exceden al valor permitido, aun cuando el valor verdadero esté por debajo de 1,0 ppb.

Intervalo de validez

El **intervalo de validez** es la franja de concentraciones dentro de las cuales son aceptables la linealidad, exactitud y precisión. Un ejemplo de una especificación del intervalo de un componente mayoritario en una muestra es la franja de concentraciones que da un coeficiente de correlación $\geq 0{,}995$ (una medida de la linealidad), una recuperación del $100 \pm 2\%$ (una medida de exactitud) y una precisión entre laboratorios de $\pm 3\%$. Para una impureza, un intervalo aceptable podría ser el que tuviese un coeficiente de correlación de $\geq 0{,}98$, una recuperación del $100 \pm 10\%$ y una precisión entre laboratorios de $\pm 15\%$.

Límites de detección y de cuantificación

El **límite de detección** (también llamado el *límite inferior de detección*) es la menor cantidad de analito que es «significativamente distinto» del blanco. Dado que se puede definir «significativamente distinto» de varias formas, existen varias maneras de definir el límite

de detección.[7] Para validar un método analítico basta establecer el límite de detección (y el límite de cuantificación que se describe después), si se tienen que analizar muestras con una concentración baja próxima a estos límites.

A continuación se presenta un procedimiento que da un límite de detección que tiene un 99% de probabilidades de ser mayor que el blanco. Se supone que la desviación estándar de la señal de las muestras en las proximidades del límite de detección es semejante a la desviación estándar de los blancos.

1. Después de estimar el límite de detección a partir de experiencias previas en la aplicación del método, preparar una muestra cuya concentración sea de ~1 a 5 veces el límite de detección.
2. Medir la señal de n muestras replicadas ($n \geq 7$).
3. Calcular la desviación estándar (s) de las n medidas.
4. Medir la señal de n blancos (sin analito), y hallar el valor medio, que se designará como y_{blanco}.
5. Multiplicar s por el valor de la t de Student de la tabla 4.2 correspondiente a $n - 1$ grados de libertad y un nivel de confianza del 98% (no 99%). La señal que se llamará límite de detección, y_{ld}, es

   Señal límite detectable: $$y_{\text{ld}} = y_{\text{blanco}} + t \cdot s \qquad \textbf{(29.2)}$$

   Por señal límite detectable se entiende la respuesta más pequeña del instrumento a una muestra que es «significativamente distinta» de la del blanco.
6. La *concentración límite detectable* se puede obtener a partir de la señal límite detectable usando la curva de calibrado. Una curva de calibrado lineal afirma que la señal corregida, $y_{\text{muestra}} - y_{\text{blanco}}$ es proporcional a la concentración de la muestra:

   Recta de calibrado: $$y_{\text{muestra}} - y_{\text{blanco}} = m \times \text{concentración de la muestra} \qquad \textbf{(29.3)}$$

   donde y_{muestra} es la señal observada de la muestra, y m es la pendiente de la curva de calibrado. La concentración de la muestra en el límite de detección se obtiene sustituyendo y_{ld} de la ecuación 29.2 en lugar y_{muestra} en la ecuación 29.3:

   Concentración límite detectable $$\text{Concentración mínima detectable} = \frac{t \cdot s}{m} \qquad \textbf{(29.4)}$$

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) recomienda un procedimiento más conservador, según el cual la desviación estándar se halla a partir de al menos 20 medidas, y el valor de t de la ecuación 29.2 se fija a 3.[8]

Grados de libertad ($n - 1$)	Valor de t en la ecuación 29.2
6	3,143
7	2,998
8	2,896
9	2,821
10	2,764
15	2,602

Valores del estadístico t de Student tomados de la tabla 4.2 para un nivel de confianza del 98%.

Ejemplo Límite de detección

De medidas anteriores de una concentración baja de analito hechas por amperometría, se estimó que la señal límite detectable es alrededor de 2 nA. Las señales de 7 muestras replicadas de una concentración aproximadamente 3 veces el límite de detección fueron 5,0, 5,0, 5,2, 4,2, 4,6, 6,0 y 4,9 nA. Los blancos de reactivo dieron los siguientes valores: 1,4, 2,2, 1,7, 0,9, 0,4, 1,5 y 0,7 nA. La pendiente de la curva de calibrado para concentraciones mayores es $m = 0{,}229$ nA/mM. Hallar la señal y la concentración límite detectables.

SOLUCIÓN Primero se calcula la media de los blancos y la desviación estándar de las muestras. Retener dígitos no significativos para reducir errores de redondeo.

$$\text{Blanco:} \quad \text{media} = y_{\text{blanco}} = 1{,}2_6 \text{ nA}$$
$$\text{Muestra:} \quad \text{desviación estándar} = s = 0{,}5_6 \text{ nA}$$

La señal mínima detectable se deduce de la ecuación 29.2, con una t de Student para $7 - 1 = 6$ grados de libertad $= 3{,}143$:

$$y_{\text{ld}} = y_{\text{blanco}} + t \cdot s = 1{,}2_6 \text{ nA} + (3{,}143)(0{,}5_6 \text{ nA}) = 3{,}0_2 \text{ nA}$$

La concentración límite detectable se obtiene a partir de la ecuación 29.4:

$$\text{Concentración mínima detectable} = \frac{(3{,}143)(0{,}5_6 \text{ nA})}{0{,}229 \text{ nA}/\mu\text{M}} = 7{,}_7\ \mu\text{M}$$

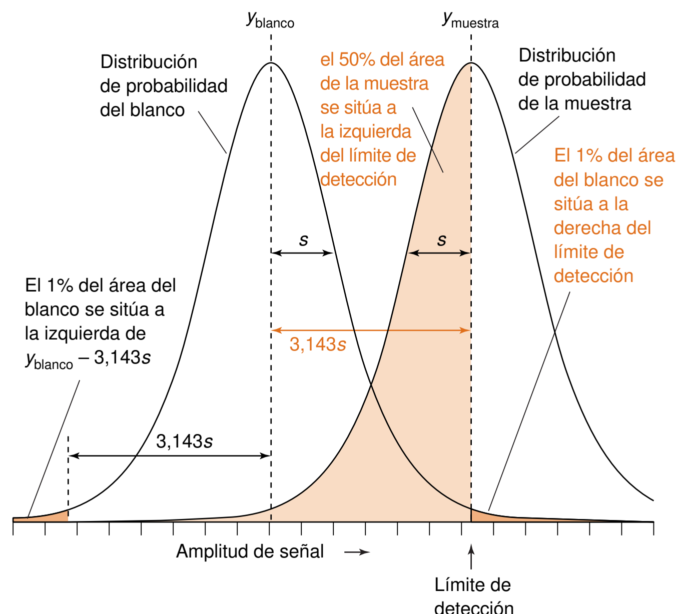


Figura 29.4 *Límite de detección*: El 1% del área de la curva de distribución *t* de los blancos se encuentra a la derecha del límite de detección. Se usa el valor *t* de Student para una confianza del 98%, porque el 1% del área de la distribución del blanco está a la derecha de $y_{blanco} + t \cdot s$, y el 1% se encuentra a la izquierda de $y_{blanco} - t \cdot s$.

La figura 29.4 muestra el significado del límite de detección. Cada una de las curvas en forma de campana es una distribución *t* de 7 muestras (6 grados de libertad). La distribución *t* es algo más ancha que una distribución de Gauss, porque las características de una pequeña población (como la de 7 individuos) son más inciertas que el de una población grande. La señal media de 7 blancos es y_{blanco} y la señal media de 7 muestras es $y_{muestra}$. La desviación estándar medida de 7 muestras es *s*. El límite de detección está a $t \cdot s$ a la derecha de y_{blanco}, donde *t* de Student de la tabla 4.2 para 6 grados de libertad y un nivel de confianza de 98%.

La razón de usar un nivel de confianza del 98% es que define el intervalo alrededor de y_{blanco} que contiene el 98% del área debajo de la curva. Exactamente 1% del área está a la derecha de $y_{muestra} + t \cdot s$. El otro 1% del área se encuentra a la izquierda de $y_{blanco} - t \cdot s$, que no nos debe preocupar. Escogiendo el límite de detección $y_{ld} = y_{blanco} + t \cdot s$, existe sólo un 1% de probabilidad de que la señal de un blanco exceda al límite de detección. Tenemos, pues, un 99% de confianza de que una señal que supere a y_{ld} provenga del analito, y no sea una simple variación aleatoria del blanco.

- Únicamente el 1% de los blancos tiene un valor tan alto como y_{ld}.
- El 50% de las muestras cuya concentración se encuentra en el límite de detección tienen *lecturas por debajo de* y_{ld}.

Por otra parte, para una muestra cuya verdadera concentración de analito esté en el límite de detección, su señal se encontrará a la derecha con una distribución *t* como la de la figura 29.4. Solamente el 50% de las medidas se encuentra por encima del y_{ld}. *Para una muestra cuya verdadera concentración está en el límite de detección, el 50% de las medidas estará por debajo de* y_{ld} y se considerará que no contiene el analito. Resumiendo, el límite de detección dado por las ecuaciones 29.2 y 29.4 es la concentración de muestra que es un 99% superior a las lecturas del blanco, pero que tiene sólo un 50% de probabilidad de ser identificado como analito.

Dado que los valores de la *t* de la tabla de Student que hay al lado de la ecuación 29.2 son todos muy próximos a 3, una definición ampliamente usada de límite de detección es simplemente $y_{ld} = y_{blanco} + 3s$. Existen tantas maneras diferentes de definir el límite de detección[7] que es conveniente indicar qué se entiende por límite de detección, cuando se habla de él.

Límite de detección: $y_{ld} \approx y_{blanco} + 3s$
Límite de cuantificación: $y_{lc} \equiv y_{blanco} + 10s$

Una muestra cuya concentración se encuentra en el límite de detección se puede distinguir de un blanco, pero la señal de la muestra tiene tanto ruido, que no se puede medir con mucha exactitud. El **límite de cuantificación** se define comúnmente como $y_{lc} = y_{blanco} + 10s$. Esta señal es suficientemente intensa para medirse con más exactitud. De ordinario, se considera que una muestra entre los límites de detección y de cuantificación se encuentra en la región de detección, no de cuantificación.

Otra manera frecuente de hallar el límite de detección es a partir de la ecuación de la curva de calibrado obtenida por mínimos cuadrados. Las ecuaciones 5.3 y 5.4 dan la pendiente (*m*) y la ordenada en el origen (*b*), y la ecuación 5.7 da una estimación de la desviación estándar, s_y. Una estimación del límite de detección es, pues, $b + 3s_y$.

En el apartado 21.4 se definió el límite de detección en espectroscopia atómica como la concentración de un elemento que da una señal igual a 2 veces el ruido pico a pico de la línea

base. O bien, si la señal se digitaliza, no es difícil calcular el ruido cuadrático medio mediante la ecuación 20.14. El ruido cuadrático medio vale aproximadamente 1/5 del ruido pico a pico. Por consiguiente, dos veces el ruido pico a pico es ~10 veces el ruido cuadrático medio. El límite de detección del apartado 21.4 está más próximo al límite de cuantificación que acabamos de definir que al límite de detección de las ecuaciones 29.2 y 29.4. La conclusión es que se debe definir cómo se expresa el límite de detección cuando se habla de él.

El *límite de detección de un instrumento* se obtiene mediante medidas replicadas ($n \geq 7$) de alícuotas de una muestra. El *límite de detección de un método* se obtiene preparando $n \geq 7$ muestras individuales, y analizando cada una de ellas una vez. Cada muestra se somete a todo el procedimiento de preparación de muestra y de determinación. La variación entre muestras preparadas individualmente es mayor que la variación de la determinación de una misma muestra varias veces. Por consiguiente, el límite de detección de un método es mayor que el límite de detección de un instrumento. El límite de detección de un método proporciona una estimación más realista de lo que pueden esperar distintos analistas de un procedimiento analítico.

Otro término que se debe conocer es el **límite de informe**, que es la concentración por debajo de la cual, según las normas reglamentadas, se informa de un analito como «no detectado». «No detectado» no significa que el analito no se haya observado, sino que se encuentra por debajo de un valor establecido. Los límites de informe son al menos 5 a 10 veces mayores que el límite de detección, e incluso mayores en ciertos casos, de manera que detectar un analito en el límite de informe no es raro. Los límites de informe están dictados por las normas, y por los objetivos de calidad de datos. Por ejemplo, es más difícil determinar iones en un residuos peligroso que en agua potable, porque la matriz de un residuo es mucho más complicada y concentrada. Por consiguiente, los límites de informe de los iones en un residuo peligroso son más altos que los límites de informe de iones en agua potable. Para validar un procedimiento analítico las muestras se «dopan» para que contengan un analito en los límites de informe, y se debe demostrar que trabajando de forma rutinaria el ensayo da medidas exactas a estos valores. El método debe validarse para cada matriz distinta que se encuentre.

Robustez

La **robustez** es la capacidad de un método analítico de no ser afectado por pequeños cambios deliberados de parámetros operativos. Por ejemplo, un método cromatográfico es robusto si continúa dando resultados aceptables cuando se producen pequeños cambios en la composición del disolvente, pH, concentración del tampón, temperatura, volumen de inyección y longitud de onda del detector. En los ensayos de robustez, el contenido de disolvente orgánico en la fase móvil podría variar en ±2%, el pH del eluyente en ±0,1 y la temperatura en ± 5 ºC. Si se obtienen resultados aceptables en el procedimiento escrito se debe decir que estas variaciones son tolerables.

Al igual que la optimización inicial de un procedimiento, la manera menos eficaz de probar su robustez es variando un factor cada vez. Los *diseños experimentales factoriales fraccionados* nos permiten variar varios factores a la vez para buscar efectos importantes.[3]

La electroforesis capilar exige volúmenes tan pequeños de disolución que es posible utilizar una misma disolución durante muchos meses antes de que se agote. Por consiguiente, la estabilidad de la disolución (la vida en la estantería) es un factor evaluable de robustez. Por ejemplo, un tampón fosfato/borato es estable al menos 3 meses en una botella de plástico a 25 ºC, pero una disolución de cromato y de bromuro de tetradeciltrimetil amonio es estable sólo un día. Las disoluciones de ciclodextrina son atacadas fácilmente por bacterias.

29.3 Evaluación de la calidad

Hasta ahora se han tratado los elementos de garantía de calidad que se aplican a las áreas de elaboración y validación de un método que aparecen en la parte izquierda de la figura 29.1. Una vez que se dispone de un método, se debe usar cuidadosamente, y hay que hacer controles apropiados que demuestren que el método funciona correctamente. Por ejemplo, si un reactivo se ha estropeado por alguna razón, el procedimiento normal debe incluir sistemas de control, que detecten que algo ha funcionado mal y que no se deben dar los resultados obtenidos. La evaluación de la calidad comprende la recogida de datos rutinarios para demostrar que todos los métodos están «bajo control», es decir, que están funcionando dentro de los límites establecidos. Estos datos demuestran al cliente que los resultados son fiables.

Por ejemplo, los datos de evaluación de calidad deben mostrar que

- las curvas de calibrado se ajustan a las especificaciones de linealidad
- los patrones se analizan con exactitud y precisión
- las muestras de blanco dan los resultados esperados

Los procedimientos estándar de trabajo son la parte fundamental de la garantía de calidad. Una vez que se ha establecido un procedimiento, se le debe seguir con total confianza.

Los «procedimientos normalizados de trabajo» que establecen los pasos que se han de seguir y cómo se deben realizar son la parte fundamental de la garantía de calidad. Eso

implica que en un laboratorio que funcione correctamente todo el personal sigue los procedimientos normalizados de trabajo. Si se cumplen fielmente estos procedimientos, no se cae en el deseo humano natural de adoptar atajos, basados en suposiciones que pueden ser falsas. Los procedimientos normalizados de trabajo también especifican cómo se debe mantener y calibrar los instrumentos para asegurar su fiabilidad.

Un análisis significativo requiere una muestra significativa, que represente lo que se tiene que analizar. Se debe guardar en recipientes y en condiciones determinadas para que las características químicas relevantes no varíen. La protección que se necesita puede ser evitar la oxidación, la fotodescomposición o el crecimiento de organismos. Las medidas de protección constituyen una *cadena de salvaguarda* a lo largo del camino seguido por una muestra desde que se recoge hasta que se analiza, y posiblemente hasta que se archiva. Los documentos de recepción de muestra se firman cada vez que el material pasa de unas manos a otras, indicando así quién es el responsable de la muestra. Cada persona en esa cadena de salvaguarda sigue un procedimiento normalizado de trabajo, donde consta cómo se trata y conserva la muestra durante el tiempo que dicha persona se responsabiliza de ella. Cada persona que recibe una muestra debe examinarla para ver si se recibe en las condiciones esperadas y en un recipiente adecuado. Por ejemplo, si la muestra original era un líquido homogéneo, pero contiene un precipitado cuando se recibe, el procedimiento normalizado de trabajo puede establecer que se rechace la muestra.

Tabla 29.1 Patrones de calibración

Elemento	Fuente[a]	Pureza	Comentarios[b]
Li	SRM 924 (Li_2CO_3)	100,05 ± 0,02%	E; secar a 200 °C durante 4 h.
	Li_2CO_3	cinco-seis nueves	M; pureza calculada a partir de las impurezas. Estequiometría desconocida.
Na	SRM 919 o 2201 (NaCl)	99,9%	E; secar durante 24 h sobre $Mg(ClO_4)_2$.
	Na_2CO_3	tres nueves	M; pureza basada en las impurezas metálicas.
K	SRM 918 (KCl)	99,9%	E; secar durante 24 h sobre $Mg(ClO_4)_2$.
	SRM 999 (KCl)	52,435 ± 0,004% K	E; calcinar a 500 °C durante 4 h.
	K_2CO_3	cinco-seis nueves	M; pureza calculada a partir de las impurezas metálicas.
Rb	SRM 984 (RbCl)	99,90 ± 0,02%	E; higroscópico. Secar durante 24 h sobre $Mg(ClO_4)_2$.
	Rb_2CO_3		M
Cs	Cs_2CO_3		M
Be	metal	tres nueves	E, M; pureza basada en impurezas metálicas.
Mg	SRM 929	100,1 ± 0,4%	E; patrón clínico de gluconato magnésico.
		5,403 ± 0,022% Mg	Secar durante 24 h sobre $Mg(ClO_4)_2$.
	metal	cinco nueves	E; pureza basada en las impurezas metálicas.
Ca	SRM 915 ($CaCO_3$)	tres nueves	E; usar sin secar.
	$CaCO_3$	cinco nueves	E, M; secar a 200 °C durante 4 h en atmósfera de CO_2. El usuario debe determinar la estequiometría.
Sr	SRM 987 ($SrCO_3$)	99,8%	E; calcinar para establecer la estequiometría. Secar a 110 °C durante 1 h.
	$SrCO_3$	cinco nueves	M; no estequiométrico hasta un 1%. Calcinar para establecer la estequiometría. Secar a 200 °C durante 4 h.
Ba	$BaCO_3$	cuatro-cinco nueves	M; secar a 200 °C durante 4 h.
B	SRM 951 (H_3BO_3)	100,00 ± 0,01	E; exponer a la humedad ambiental (~35%) durante 30 min antes de usarlo.
Al	metal	cinco nueves	E, M; aluminio metálico disponible en el comercio, SRM 1257.
Ga	metal	cinco nueves	E, M; galio metálico disponible en el comercio. SRM 994.
In	metal	cinco nueves	E, M

Metales de transición: Usar metales puros (de ordinario ≥ 4 nueves) para patrones de elemento y de matriz. Los ensayos están basados en impurezas y no incluyen gases disueltos.

Lantánidos: Usar metales puros (de ordinario ≥ 4 nueves) para patrones elementales y de óxidos como matriz. Los óxidos pueden ser difíciles de secar y de estequiometría incierta.

a. SRM es la designación que usa el National Institute of Standards and Technology para un Material Estándar de Referencia.
b. E significa patrón de ensayo elemental; M significa patrón de ajuste de matriz.

FUENTE: J. R. MOODY, R. R. GREENBERG, K. W. PRATT y T. C. RAINS, «Recommended Inorganic Chemicals for Calibration», *Anal. Chem.,* **1988**, *60*, 1203A.

Patrones analíticos

Cuando se hacen análisis de rutina con procedimientos anteriormente validados, se ensayan periódicamente materiales conocidos para demostrar que se obtienen resultados exactos. Cuanto más compleja es la muestra problema, más difícil es preparar muestras conocidas que tengan una *matriz* (el conjunto de la muestra) semejante y las mismas especies potencialmente interferentes que el problema desconocido. El método de la *adición de patrón* (apartado 5.3), basado en añadir patrones a la muestra desconocida, ayuda a asegurar que los efectos de matriz y las interferencias están controladas. Se utilizan *materiales estándar de referencia* del National Institute of Standards and Technology (recuadro 3.1) como procedimientos de comprobación con muestras de composición conocida. La fiabilidad también se puede comprobar demostrando que métodos diferentes producen resultados semejantes al analizar la misma muestra problema.

La tabla 29.1 recomienda patrones primarios de muchos elementos. Un *estándar de pureza elemental* debe contener una cantidad conocida del elemento de interés. Un patrón *de ajuste de matriz* debe contener concentraciones extremadamente bajas de impurezas no deseadas, tales como el analito. Si se desea preparar 10 ppm de Fe en NaCl acuoso al 10%, el NaCl no puede contener impurezas significativas de Fe, y en modo alguno que las impurezas aportasen más Fe del que se intenta añadir.

Patrones de pureza elemental: da la cantidad conocida de analito

Patrón de ajuste de matriz: debe estar libre del analito que se busca

Tabla 29.1 (continuación) **Patrones de calibración**

Elemento	Fuente[a]	Pureza	Comentarios[b]
Tl	metal	cinco nueves	E, M; Tl metálico disponible en el comercio, SRM 997.
C			No recomendable.
Si	metal	seis nueves	E, M; SiO_2 disponible en el comercio, SRM 990.
Ge	metal	cinco nueves	E, M
Sn	metal	seis nueves	E, M; estaño metálico disponible, SRM 741.
Pb	metal	cinco nueves	E, M; disponibles diversos SRM.
N	NH_4Cl	seis nueves	E; se puede preparar a partir de HCl + NH_3.
	N_2	>tres nueves	E
	HNO_3	seis nueves	M; contaminado con NO_x. Pureza basada en las impurezas.
P	SRM 194 ($NH_4H_2PO_4$)	tres nueves	E
	P_2O_5	cinco nueves	E, M; difícil de mantener seco.
	H_3PO_4	cuatro nueves	E; se deben valorar dos hidrógenos para asegurar la estequiometría.
As	metal	cinco nueves	E, M
	SRM 83d (As_2O_3)	99,992 6 ± 0,003 0%	Patrón redox. El ensayo de As no está asegurado.
Sb	metal	cuatro nueves	E, M
Bi	metal	cinco nueves	E, M
O	H_2O	ocho nueves	E, M; contiene gases disueltos.
	O_2	>cuatro nueves	E
S	elemento	seis nueves	E, M; difícil de secar. Otra fuentes son H_2SO_4, Na_2SO_4 y K_2SO_4. Se debe probar la estequiometría. (Por ejemplo no debe haber presente SO_3^{2-}.)
Se	metal	cinco nueves	E, M; selenio metálico disponible en el comercio, SRM 726.
Te	metal	cinco nueves	E, M
F	NaF	cuatro nueves	E, M; no existen buenas directrices para secarlo.
Cl	NaCl	cuatro nueves	E, M; secar durante 24 h sobre $Mg(ClO_4)_2$. Existen varios SRM (NaCl y KCl) disponibles.
Br	KBr	cuatro nueves	E, M; es necesario secarlo y demostrar la estequiometría.
	Br_2	cuatro nueves	E
I	I_2 sublimado	seis nueves	E
	KI	tres nueves	E, M
	KIO_3	tres nueves	La estequiometría no es segura.

En lugar de usar los patrones de la tabla 29.1, muchos compran disoluciones certificadas, cuyas concentraciones son «trazables» a patrones del National Institute of Standards and Technology (NIST) u otros institutos nacionales de patrones. *Trazable a NIST* significa que la disolución ha sido preparada a partir de un material estándar certificado por NIST, o que ha sido comparado con un patrón NIST mediante un procedimiento analítico fiable.

Los fabricantes frecuentemente indican la pureza elemental con algunos números 9. Esta nomenclatura engañosa se basa en la medida de ciertas impurezas. Por ejemplo, un aluminio de 99,999% (5 nueves) de pureza está certificado que contiene $\leq$0,001% de impurezas *metálicas*, basándose en el análisis de otros metales presentes. Sin embargo, no se mide C, H, N y O. Ese aluminio podría contener 0,1% de Al_2O_3, y ser todavía «puro con cinco nueves». En trabajos de máxima exactitud el contenido de gases disueltos en elementos sólidos podría ser una fuente adicional de error.

Es posible que algunos carbonatos, óxidos y otros compuestos no tengan la estequiometría que figura en la etiqueta, por ejemplo el TbO_2 tendrá un alto contenido de Tb, si tiene algo de Tb_4O_7. Puede ser útil calcinar en atmósfera de O_2, pero la estequiometría final nunca está garantizada. Los carbonatos pueden contener trazas de bicarbonato, óxido e hidróxido. Calentando en atmósfera de CO_2 puede mejorar la estequiometría. Los sulfatos pueden contener algo de HSO_4^-. Para asegurar que sabemos con lo que estamos trabajando se requerirían algunos análisis químicos.

La mayoría de los patrones metálicos se disuelven en HCl o HNO_3 6 M, o en una mezcla de ambos, posiblemente calentando. La disolución de los metales o carbonatos en ácido puede ir acompañada de formación de espumas, de modo que los recipientes no se deben cerrar, sino sólo cubrir con un vidrio de reloj o una tapa de teflón para impedir pérdidas de materiales. El HNO_3 concentrado (16 M) puede *pasivar* algunos metales formando un recubrimiento de óxido insoluble, que impide su disolución. Si se tiene que escoger entre una muestra de cierto volumen del elemento u otra en polvo, es preferible la primera, porque tiene menor área superficial sobre la que se pueden formar óxidos y adsorber impurezas. Después de cortar un metal puro que se quiere usar como patrón, se debe limpiar con una disolución diluida de ácido, el cual disolverá y eliminará los óxidos superficiales y la contaminación debida al instrumento de corte. A continuación se lava bien el metal con agua y se seca en un desecador de vacío.

Usar las correcciones de efecto de boya (ecuación 2.1) para hacer una pesada exacta.

El mejor modo de preparar disoluciones diluidas es en recipientes de plástico o de teflón, porque el vidrio es un intercambiador iónico que puede reemplazar especies de analito. Como las diluciones volumétricas rara vez son más exactas que un 0,1%, hay que recurrir a diluciones gravimétricas si se requiere mayor exactitud. La evaporación de disoluciones patrón es una fuente de error, que se evita si se anota, cada vez, el peso de la botella del reactivo después de usarlo. Si varía el peso entre dos usos, se sabe que algo se ha evaporado.

Blancos

De la misma forma que el método analítico debe encontrar la concentración exacta del analito cuando está presente en la muestra, el método debe confirmar la ausencia de analito en blancos apropiados. El análisis de blancos también explica la contaminación de muestras por manipulación almacenamiento y por los reactivos usados en la conservación de la muestra, preparación, y determinación. Con medidas frecuentes de blancos también se puede detectar si analitos procedentes de muestras anteriores dejan residuos, que pasan a análisis posteriores, adheridos a los recipientes o a los instrumentos.

Un **blanco de método** es una muestra que contiene todos los componentes, excepto el analito, que se somete a todos los pasos del procedimiento analítico. Todos los pasos de la preparación de muestra, que se aplica a una muestra real, como digestión, filtración, preconcentración y preparación de muestra, se aplican también al blanco del método. La respuesta analítica observada en el blanco de método podría deberse a trazas de analito que hay en los reactivos y en los recipientes donde se conservan, o a interferencias de otras especies distintas del analito. La respuesta del blanco de método se resta de la respuesta de una muestra real, antes de calcular la cantidad de analito que hay en la muestra. Un *blanco de reactivos* es semejante al blanco de método, pero que no se somete a todos los procedimientos de la preparación de muestra. El blanco de método es una estimación más completa de la contribución del blanco a la respuesta analítica.

Un **blanco de campo** es semejante a un blanco de método, pero que recoge la variabilidad debida al lugar de muestreo. Por ejemplo, para analizar partículas en el aire se puede aspirar un volumen determinado de aire a través de un filtro, que después se digiere

y analiza. Un blanco de campo sería un filtro llevado al mismo sitio, y expuesto allí en el mismo aparato que los filtros con que se recoge muestras de polvo. El filtro para el blanco debe sacarse del paquete de filtros en el campo, y colocarse en el mismo aparato cerrado que se usa para los filtros de recogida. La diferencia entre los filtros de blanco y de recogida es que el aire no ha sido aspirado a través del filtro de blanco. El analito encontrado en un blanco de campo podría deberse al entorno del sitio de recogida, de la atmósfera durante el transporte entre el laboratorio y el campo, o de la manera como se transportó. Algunos posibles contaminantes de un blanco de campo pueden ser compuestos orgánicos volátiles, con lo que se puso en contacto durante el transporte o en el mismo campo.

Muestras de control de calidad

Las **muestras de control de calidad** contienen cantidades conocidas de analito, y se han de intercalar entre las muestras desconocidas durante un análisis de rutina. La finalidad de una muestra de control de calidad es demostrar que se obtiene una respuesta correcta (dentro de los límites esperados de incertidumbre) cuando se conoce la respuesta correcta. Normalmente el analista prepara las muestras de control de calidad mediante adiciones conocidas de analito a una matriz en blanco, o mediante adiciones conocidas a la muestra desconocida. La recuperación de las cantidades añadidas debe estar dentro de un intervalo especificado próximo al 100%.

Las mejores muestras de control de calidad son las que están suministradas por una agencia externa, y cuyo contenido no conoce el analista. Se llaman *muestras ciegas*. Las muestras ciegas constituyen la prueba más rigurosa de competencia de un analista y de los procedimientos utilizados. Si se envían muestras desconocidas a un laboratorio, con el que se tiene un contrato de control, se puede incluir siempre algunas muestras de contenido conocido, pero que desconoce el analista. Esta práctica constituye una prueba de exactitud de los resultados de un laboratorio. Los analistas deben incluir también sus propias muestras conocidas, para analizarlas entre las desconocidas, y de ese modo tener un autocontrol de su propia calidad.

Las muestras ciegas son la mejor prueba de la competencia analítica.

Los *ensayos colaborativos*, también llamados ensayos entre laboratorios, de muestras idénticas realizados por muchos laboratorios, es otro procedimiento excelente para evaluar la competencia analítica. Las figuras (*a*) y (*b*) en la introducción de este capítulo muestran una variación tremenda de los resultados analíticos de trazas dados por diferentes laboratorios. Por otra parte, la figura (*c*) muestra que el trabajo cuidadoso de laboratorios nacionales especializados en medidas químicas permite obtener resultados exactos y precisos.

Gráficos de control

Un **gráfico de control** es una representación visual de los intervalos de confianza de una distribución gaussiana. Un gráfico de control avisa rápidamente cuando la propiedad que se mide se desvía peligrosamente de un *valor objetivo* buscado.

«Hasta que una operación de medida no ha alcanzado un estado de control estadístico, no puede ser considerada, en un sentido lógico, una medida de algo».[9]

Examinemos el ejemplo de una línea de fabricación, en la que la propiedad medida es el contenido de vitamina C en unos comprimidos. Supongamos que el valor pretendido de miligramos de vitamina C por comprimido, designado por μ, es el *valor objetivo*. Muchos análisis realizados durante un largo tiempo pueden haber permitido determinar la desviación estándar de la población, σ, asociada al proceso de fabricación. Se puede seguir el control del proceso viendo si se presenta alguna desviación del valor objetivo.

Para hacer el control de calidad se separan al azar de la línea de fabricación 25 comprimidos cada hora, y se analizan. Si el contenido medio de vitamina C de los 25 comprimidos es $\bar{x}$, el intervalo de confianza del 95% se calcula con la ecuación 4.6:

$$95\% \text{ de confianza:} \quad \bar{x} \pm \frac{t\sigma}{\sqrt{n}} = \bar{x} \pm \frac{1{,}960\sigma}{\sqrt{25}}$$

donde t se toma de la última línea de la tabla 4.2, porque se conoce la verdadera desviación estándar de la población, σ, a partir de un gran número de medidas.

El valor de t para una confianza del 95% al final de la tabla 4.2 es equivalente al número de desviaciones estándar en la distribución gaussiana (tabla 4.1) que contiene el 95% del área bajo toda la curva. Se sabe, por la tabla 4.1, que el 95,5% del área está contenida entre $\pm 2\sigma$, y que el 99,7% está contenido entre $\pm 3\sigma$.

$$95{,}5\% \text{ de confianza:} \quad \bar{x} \pm \frac{2\sigma}{\sqrt{n}} \qquad\qquad 99{,}7\% \text{ de confianza:} \quad \bar{x} \pm \frac{3\sigma}{\sqrt{n}}$$

Los gráficos de control nos indican si un proceso sigue estando dentro de los límites esperados, y si se presenta una deriva sistemática respecto a un valor objetivo. Los límites de aviso y de acción deben estar en la porción recta de la curva de calibrado y suficientemente por encima del límite de cuantificación.

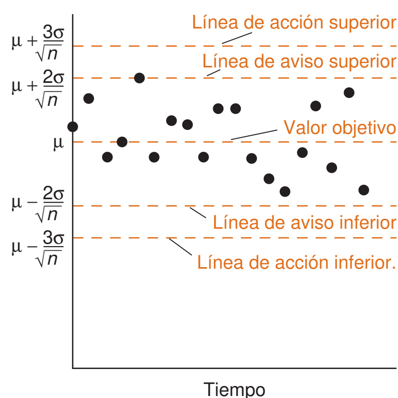
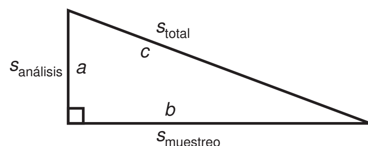


Figura 29.5 Gráfico de control para seguir un proceso. Dos de cada tres medidas sucesivas en una línea de aviso, o una única observación fuera de la línea de acción indican que el proceso está fuera de control.



Las varianzas $s_{\text{análisis}}$ y s_{muestreo} se pueden considerar como los dos lados de un triángulo rectángulo, porque $c^2 = a^2 + b^2$. Si uno de los dos lados es significativamente mayor que el otro, la hipotenusa es casi igual al lado mayor.

En el gráfico de control de la figura 29.5 cada punto representa el contenido medio de vitamina C de 25 comprimidos, medidos cada hora. Los límites $\pm 2\sigma/\sqrt{n}$ se llaman *líneas de aviso*, y los límites $\pm 3\sigma/\sqrt{n}$ se llaman *líneas de acción*. Es, pues, de esperar que aproximadamente una medida de cada 20 (4,5%) estará más allá de las líneas de aviso, y que solamente 3 medidas de 1000 (0,3%) se encontrará más allá de las líneas de acción. Es muy improbable que se observen dos medidas consecutivas más allá de las líneas de aviso (probabilidad $= 0{,}045 \times 0{,}045 = 0{,}002\,0$).

Se supone que las siguientes situaciones son tan improbables que, si ocurren, se debe parar el proceso para solucionar problemas:

- Una única observación está fuera de las líneas de acción.
- Dos de cada tres medidas consecutivas se encuentran entre las líneas de aviso y de acción.
- Siete medidas consecutivas todas por encima o todas por debajo de la línea central.
- Seis medidas consecutivas, todas crecientes o todas decrecientes, independientemente de donde estén.
- Catorce puntos consecutivos varían de forma alternada hacia arriba y hacia abajo, independientemente de dónde se encuentren.
- Se observa un comportamiento claramente no aleatorio.

Para evaluar la calidad de un procedimiento analítico, en contraposición a un proceso de fabricación, la propiedad que se mide podría ser la desviación relativa de los valores medidos de las muestras de control respecto a sus valores conocidos. Otra clase de gráfico de control podría ser medir la precisión de análisis replicados de muestras desconocidas o de patrones.

29.4 Identificación de las fuentes de error: análisis de varianza

Cada paso de la recogida de muestra, preparación de muestra y análisis químico contribuye al error acumulativo del resultado final. Si se desea conocer cuánta sal hay en una patata frita, se podría sacar al azar una patata de una bolsa, triturarla, extraer la sal en una disolución acuosa y analizar varias alícuotas de la disolución. La figura 29.6 muestra cuatro patatas tomadas al azar. Cada una de ellas se analiza en tres determinaciones replicadas de sodio y se obtienen los resultados que se encuentran al principio de la tabla 29.2 (página 736).

Al menos hay dos fuentes de error aleatorio en el proceso de la figura 29.6. Hay un error de muestreo, porque cada patata probablemente tiene una cantidad distinta de sal. Si se hubieran escogido diferentes patatas, se hubieran obtenido diferentes resultados. Hay también un error de medida, porque no se puede reproducir perfectamente el proceso de medida en cada uno de los tres replicados de una patata. ¿Qué variación de la tabla 29.2 es atribuible al error de muestreo y qué variación al error de medida?

El error de medida conduce a la variabilidad de resultados de cada patata individual, como aparece en la parte superior de la tabla 29.2. Si no hubiera error de medida, cada valor replicado de una patata sería idéntico, que no es el caso. Por ejemplo, los tres valores de la patata 1 son 0,324, 0,311 y 0,352% p de Na. Si todas las patatas fueran idénticas, y no hubiera error de medida, el valor de Na de cada patata sería el mismo. Los valores medios de las cuatro patatas que hay en la tabla 29.2 son $0{,}329_0$, $0{,}456_7$, $0{,}435_7$ y $0{,}407_3$% p de Na. Esta variación se debe tanto a diferencias reales entre las patatas como a errores de medida aleatorios de cada patata.

Una herramienta estadística, llamada **análisis de la varianza,** nos permite separar el error aleatorio en las contribuciones de varias fuentes. Recordemos que la varianza es el cuadrado de la desviación estándar. Trabajamos con varianzas porque la varianza es aditiva, en cambio la desviación estándar no lo es. Si se estima que la varianza de muestreo es s^2_{muestreo} y que la varianza del procedimiento analítico es $s^2_{\text{análisis}}$, la varianza total, s^2_{total} es la suma $s^2_{\text{total}} = s^2_{\text{muestreo}} + s^2_{\text{análisis}}$ (ecuación 28.1).

Desviación estándar de la media

Consideremos cualquier propiedad física que tiene una media poblacional verdadera μ y una desviación estándar de población σ. «Población» significa que μ y σ se refieren a una muestra muy grande (infinita), no a una muestra pequeña. Si se mide el valor medio de cin-

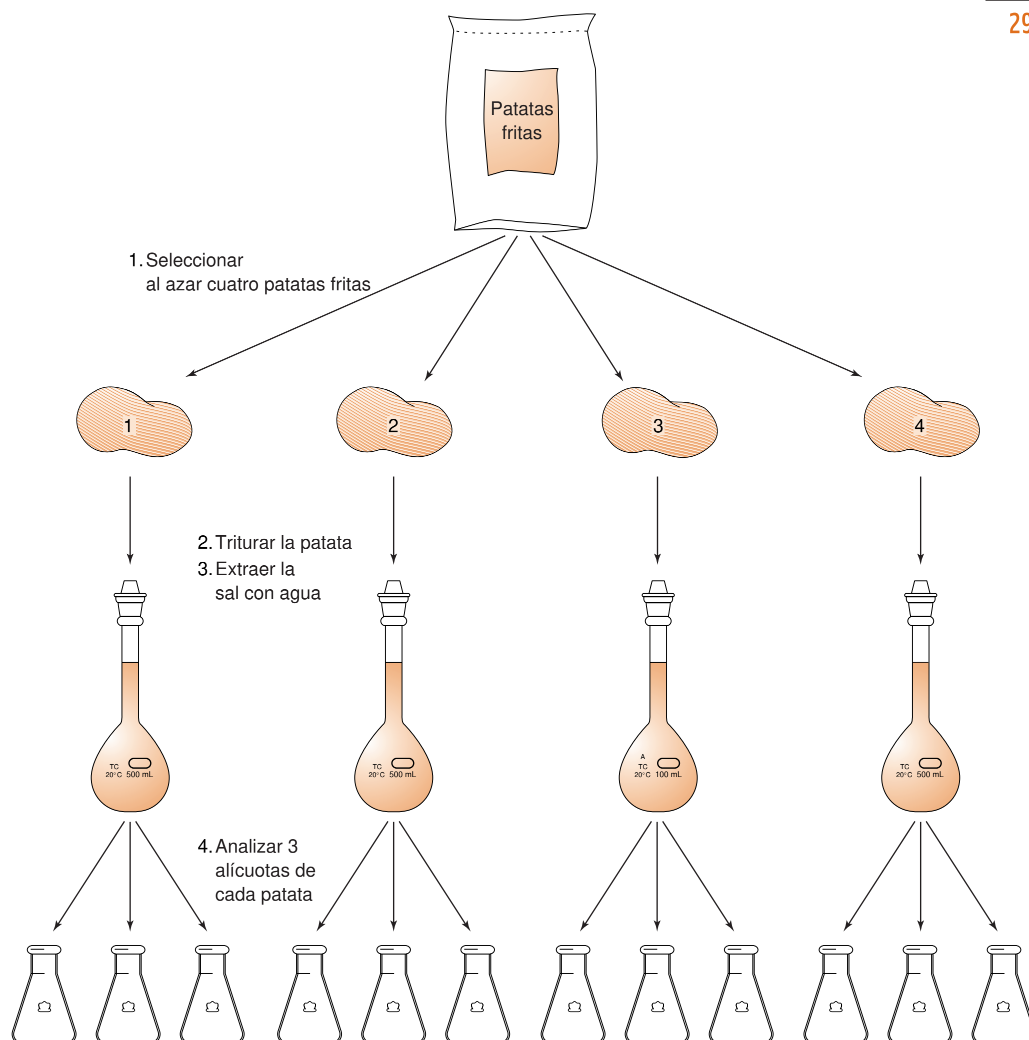


Figura 29.6 Pasos que se siguen en el muestreo y la medida de la sal que hay en una patata frita. El paso 1 introduce varianza de muestreo (s^2_{muestreo}). Los pasos 2 a 4 introducen varianza analítica ($s^2_{\text{análisis}}$).

co muestras se podría hallar el valor $\bar{x}_1$. Si medimos el valor medio de otro conjunto de cinco muestras podríamos hallar un valor diferente, $\bar{x}_2$. Probablemente podríamos repetir este proceso ocho veces más, y así obtener ocho medias más (hasta $\bar{x}_{10}$). Cada media se obtiene de cinco muestras, de modo que podríamos esperar que la desviación estándar de $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \ldots, \bar{x}_{10}$ respecto a la media global no sería tan grande como la desviación estándar, σ de la población total de la muestra. Además, si se miden 20 muestras en cada conjunto en lugar de cinco, se podría esperar que la desviación estándar de las medias sería más pequeña que el de conjuntos de cinco muestras.

De hecho, la *desviación estándar de la media* se espera que sea

$$\text{Desviación estándar de la media} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad \textbf{(29.5)}$$

donde σ es la verdadera desviación estándar de la población, y n el número de muestras de cada conjunto que se promedia. Si se promedian conjuntos de cinco muestras, se espera que la desviación de los valores medios en torno a la media global sea $\sigma/\sqrt{5}$. Si se aumenta el número de muestras en cada conjunto a veinte, la desviación estándar de los valores medios respecto a la media global debe ser $\sigma/\sqrt{20}$, que vale 1/2 de $\sigma/\sqrt{5}$. En general, si aumentamos el número de muestras medidas disminuimos la incertidumbre (la desviación estándar) de la media en un factor de $1/\sqrt{n}$.

Esta explicación debe recordarnos el principio del promedio de señal visto en el apartado 20.6: si se hacen n medidas de una cantidad (como una señal de un espectro), la relación señal/ruido aumenta en $\sqrt{n}$.

Para relacionar esta explicación con los datos de la tabla 29.2, supongamos que el verdadero contenido de Na de la patata 1 sea μ_1. Si hacemos un gran número de medidas

individuales de Na en la patata 1, veríamos que las medidas están distribuidas alrededor de μ_1 con una desviación estándar $\sigma_{\text{análisis}}$, porque difieren del valor de la media verdadera a causa de los errores aleatorios asociados al procedimiento analítico. A partir de $n = 3$ medidas replicadas de la patata 1, observamos un valor medio $\bar{x}_1$. Si se repite la medida de los tres replicados de la patata 1 muchas veces, obtendríamos muchos valores medios de la patata 1 que se distribuirían alrededor de la verdadera media (μ_1) de la patata 1 con una desviación estándar $\sigma_{\text{análisis}}/\sqrt{n} = \sigma_{\text{análisis}}/\sqrt{3}$. En general, las medias observadas de cada patata se distribuyen alrededor de la verdadera media de cada patata con una desviación estándar $\sigma_{\text{análisis}}/\sqrt{n}$.

Varianza dentro de muestras

Si se hacen estos cálculos sin una hoja de cálculo, mantener varios dígitos más allá de la última cifra significativa para evitar que se propaguen errores de redondeo.

En el caso de la patata 1 de la tabla 29.2 se extrajo la sal en agua y se midió el contenido en Na de 3 alícuotas. Los valores obtenidos fueron 0,324, 0,311 y 0,352% p de Na. El valor medio es $\bar{x}_1 = 0{,}329_0$% p de Na con una desviación estándar $s_1 = 0{,}020_{95}$% p de Na, y por tanto una varianza de $s_1^2 = 4{,}39_0 \times 10^{-4}$ (% p de Na)^2. Por simplicidad, dejaremos de escribir «% p de Na». La tabla 29.2 muestra también la media y la varianza de la patatas 2, 3 y 4.

La varianza media de las cuatro patatas es $\frac{1}{4}(s_1^2 + s_2^2 + s_3^2 + s_4^2) = 5{,}96_5 \times 10^{-4}$, que se calculan con la ecuación 29.T1 de la tabla 29.2. A esta varianza se le llama varianza media *dentro* de muestras, s^2_{dentro}, porque es la media de la varianza de n valores replicados de cada patata. La varianza s^2_{dentro} es una estimación de la varianza analítica, $s^2_{\text{análisis}}$, porque se deduce de la variabilidad de los resultados de cada patata individual.

Tabla 29.2 Determinación de sodio (% p) en patatas fritas

Estadística	Muestra: Patata 1	Patata 2	Patata 3	Patata 4
HALLAR LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR DENTRO DE UNA MUESTRA:				
% en peso de Na	0,324	0,455	0,420	0,447
	0,311	0,467	0,463	0,377
	0,352	0,448	0,424	0,398
Media dentro de la muestra	$0{,}329_0$	$0{,}456_7$	$0{,}435_7$	$0{,}407_3$
	$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$	$\bar{x}_3$	$\bar{x}_4$
Desviación estándar dentro de la muestra	$0{,}020_{95}$	$0{,}009_{61}$	$0{,}023_{76}$	$0{,}035_{92}$
	s_1	s_2	s_3	s_4

h = Número de muestras = 4 $\quad$ n = Número de replicados = 3 $\quad$ nh = Número total de medidas

HALLAR LA VARIANZA DENTRO DE LAS MUESTRAS:				
Varianza dentro de muestras	$4{,}39_0 \times 10^{-4}$	$9{,}23_3 \times 10^{-5}$	$5{,}64_3 \times 10^{-4}$	$1{,}29_0 \times 10^{-3}$
	s_1^2	s_2^2	s_3^2	s_4^2

Varianza media dentro de muestras
$$= s^2_{\text{dentro}} = \frac{1}{h}\sum (s_i^2) \qquad \textbf{(29.T1)}$$
$$= \frac{1}{4}(4{,}39_0 \times 10^{-5} + 9{,}23_3 \times 10^{-5} + 5{,}64_3 \times 10^{-4} + 1{,}29_0 \times 10^{-3})$$
$$= \mathbf{5{,}96_5 \times 10^{-4}}$$

Grado de libertad de la varianza dentro de las muestras $= nh - h = 12 - 4 = \mathbf{8}$

HALLAR LA VARIANZA ENTRE MUESTRAS:

$$\text{Media total} = \bar{x} = \frac{1}{nh}\sum (\text{todas las medidas}) \qquad \textbf{(29.T2)}$$
$$= \frac{1}{12}(0{,}324 + 0{,}311 + 0{,}352 + 0{,}455 + \ldots + 0{,}377 + 0{,}398)$$
$$= 0{,}407_2$$

Para usar el test F que sigue se necesita determinar los *grados de libertad* asociados a s^2_{dentro}. En el apartado 4.1 se vio que la desviación estándar de n medidas tenía $n - 1$ grados de libertad, porque un grado de libertad se pierde al calcular la media. Si se conoce la media y $n - 1$ valores, se podría calcular el valor enésimo. En la tabla 29.2 se tienen $n = 3$ medidas replicadas de cada una de las $h = 4$ muestras. El número total de medidas en $nh = 3 \times 4 = 12$. Dado que se había tenido que calcular cuatro medias para hallar la varianza entre las medias, los grados de libertad de s^2_{dentro} es $12 - 4 = 8$.

s^2_{dentro} = varianza dentro de cada muestra $= s^2_{\text{análisis}}$
h = número de muestras individuales (patatas fritas)
n = medidas replicadas de cada muestra
nh = número total de medidas
grados de libertad para $s^2_{\text{dentro}} = nh - h$

Varianza entre las muestras

A continuación se calcula la varianza de medias de las diferentes patatas. Si no hubiera varianza debida al muestreo, la varianza entre las medias debería deberse sólo al error aleatorio del análisis. Se vio antes que si todas las muestras representasen a la misma población, cuya única varianza sería $s^2_{\text{análisis}}$, la desviación estándar de la media de conjuntos de $n = 3$ medidas replicadas sería $s_{\text{análisis}}/\sqrt{n} = s_{\text{análisis}}/\sqrt{3}$. Si la varianza *entre* medias es significativamente mayor que la estimación de $s^2_{\text{análisis}}$, que es la varianza *dentro* de cada muestra, se puede concluir que hay un error adicional debido a la operación de muestreo, que contribuye a la varianza entre medias.

La media total de todas las $nh = 12$ medidas de la tabla 29.2, calculada mediante la ecuación 29.T2, es $0{,}407_2$. Los cuatro valores medios —uno de cada patata frita— son $\bar{x}_1 = 0{,}329_0$, $\bar{x}_2 = 0{,}456_7$, $\bar{x}_3 = 0{,}435_7$ y $\bar{x}_4 = 0{,}407_3$. La varianza entre estos $h = 4$ valores medios, que se llama s^2_{medias}, se calcula con la ecuación 29.T3 de la tabla 29.2. Esta varianza vale $3{,}12_4 \times 10^{-3}$ y tiene $h - 1 = 3$ grados de libertad, porque se calcula a partir de h valores medios.

Tabla 29.2 (continuación) **Determinación de sodio (% p) en patatas fritas**

Varianza de los valores medios respecto al valor medio total

$$= s^2_{\text{medias}} = \frac{1}{h-1}\sum(\text{media de la muestra} - \bar{x})^2 \qquad \textbf{(29.T3)}$$

$$= \frac{1}{3}[(0{,}329_0 - 0{,}407_2)^2 + (0{,}456_7 - 0{,}407_2)^2 + (0{,}435_7 - 0{,}407_2)^2 + (0{,}407_3 - 0{,}407_2)^2]$$

$$= 3{,}12_4 \times 10^{-3}$$

Grados de libertad de la varianza de los valores medios respecto a la media total $= h - 1 = 4 - 1 = 3$

$$s_{\text{medias}} = s_{\text{entre}}/\sqrt{n} \qquad \textbf{(29.T4)}$$

$$\Rightarrow \quad s^2_{\text{entre}} = ns^2_{\text{medias}} = 3(3{,}12_4 \times 10^{-3}) = \mathbf{9{,}37_3 \times 10^{-3}} \qquad \textbf{(29.T5)}$$

VERIFICACIÓN DE LA HIPÓTESIS CON LA PRUEBA F:

$h - 1 = 3$ grados de libertad ↘

$$F = \frac{s^2_{\text{entre}}}{s^2_{\text{medias}}} = \frac{9{,}37_3 \times 10^{-3}}{5{,}96_5 \times 10^{-4}} = \mathbf{15{,}7} > \text{en la tabla 4.5} \qquad \textbf{(29.T6)}$$

$nh - h = 8$ grados de libertad ↗

ASIGNACIÓN DE FUENTES DE VARIANZA:

$$s^2_{\text{entre}} = s^2_{\text{dentro}} + ns^2_{\text{muestreo}}$$

$$\Rightarrow \quad s^2_{\text{muestreo}} = \frac{1}{n}(s^2_{\text{entre}} - s^2_{\text{dentro}}) = \frac{1}{3}(9{,}37_3 \times 10^{-3} - 5{,}96_5 \times 10^{-4}) = 2{,}92_6 \times 10^{-3} \qquad \textbf{(29.T7)}$$

DESVIACIONES ESTÁNDAR:

$$s_{\text{muestreo}} = \sqrt{s^2_{\text{muestreo}}} = \sqrt{2{,}92_6 \times 10^{-3}} = 0{,}054\ 1$$

$$s_{\text{análisis}} = s_{\text{dentro}} = \sqrt{s^2_{\text{dentro}}} = \sqrt{5{,}96_5 \times 10^{-4}} = 0{,}024\ 4$$

FUENTE: De F. A. SETTLE y M. PLEVA, «The Weakest Link Exercise», *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 538A. Dos entradas de cada columna son reales y la tercera es un valor ficticio introducido a propósito para este ejemplo. El artículo citado hace un paso más y demuestra que el error global se puede descomponer en las contribuciones de la toma de muestra, la preparación y el análisis. Vea también D. HARVEY, «Two Experiments Illustrating the Importance of Sampling in Quantitative Chemical Analysis», *J. Chem. Ed.*, **2002**, *79*, 360.

s^2_{medias} = varianza dentro de los h valores medios

$s^2_{\text{entre}} = ns^2_{\text{medias}}$

grados de libertad de $s^2_{\text{entre}} = h - 1$

Si no hubiera varianza de muestreo, la varianza entre medias sería simplemente otra medida de la varianza analítica. Según la ecuación 29.5, la desviación estándar de la media es igual a la desviación estándar de la población dividida por $\sqrt{n}$. La ecuación 29.T4 de la tabla 29.2 afirma este hecho en la forma $s_{\text{medias}} = s_{\text{entre}}/\sqrt{n}$. La ecuación 29.T5 da la varianza: $s^2_{\text{entre}} = ns^2_{\text{medias}} = 3(3{,}12_4 \times 10^{-3}) = 9{,}37_5 \times 10^{-3}$. Si no hubiera error de muestreo, s^2_{entre} sería una estimación equivalente a s^2_{dentro} de la varianza analítica.

Comprobación de la hipótesis nula

Hipótesis nula: s^2_{entre} no es significativamente diferente de s^2_{dentro} a un nivel de confianza del 95%.

La hipótesis nula que se quiere comprobar es si las dos estimaciones de la varianza (s^2_{entre} y s^2_{dentro}) *no son* «significativamente diferentes» entre sí. Si resulta que las varianzas *son* significativamente diferentes, se concluirá que el muestreo añade variación significativa a las diferencias entre patatas.

La herramienta para comparar varianzas es el test *F*, dado por la ecuación 4.12, que se vuelve a escribir aquí:

$$F_{\text{calculada}} = \frac{s^2_{\text{entre}}}{s^2_{\text{dentro}}} = \frac{9{,}37_3 \times 10^{-3}}{5{,}96_5 \times 10^{-4}} = \mathbf{15{,}7} > 4{,}07 \text{ en la tabla 4.5} \qquad \textbf{(29.6)}$$

(numerador: $h - 1 = 3$ grados de libertad; denominador: $nh - h = 8$ grados de libertad)

El valor calculado de F es mayor que el valor crítico de la tabla 4.5, y por tanto, se concluye que las dos varianzas no pertenecen a la misma población.

Asignación de la varianza a cada fuente

En resumen, nuestra estimación de la varianza de diferencias entre los valores medios de cuatro patatas, s^2_{entre}, es mayor que la varianza media de los valores replicados de cada patata, s^2_{dentro}. Se infiere que tanto los procedimientos de muestreo como los analíticos contribuyen a la varianza total entre los resultados.

La varianza s^2_{entre} puede ser atribuida tanto a la varianza analítica ($s^2_{\text{análisis}} = s^2_{\text{dentro}}$) como a la varianza de muestreo, s^2_{muestreo}. Puede demostrarse que la relación que existe entre ellas es

$n = 3$ = número de medidas replicadas de cada muestra.

$$s^2_{\text{entre}} = s^2_{\text{dentro}} + ns^2_{\text{muestreo}} \quad \Rightarrow \quad s^2_{\text{muestreo}} = \frac{1}{n}(s^2_{\text{entre}} - s^2_{\text{dentro}}) \qquad \textbf{(29.7)}$$

de lo que se deduce que $s^2_{\text{muestreo}} = \frac{1}{3}(9{,}37_3 \times 10^{-3} - 5{,}96_5 \times 10^{-4}) = 2{,}92_6 \times 10^{-3}$.

Los resultados finales calculados al final de la tabla 29.2 son

$$s_{\text{análisis}} = s_{\text{dentro}} = \sqrt{s^2_{\text{dentro}}} = \sqrt{5{,}96_5 \times 10^{-4}} = 0{,}024_4$$

$$s_{\text{muestreo}} = \sqrt{s^2_{\text{muestreo}}} = \sqrt{2{,}92_6 \times 10^{-3}} = 0{,}054_1$$

La operación de muestreo introduce una desviación estándar, que es aproximadamente 2 veces mayor que la del procedimiento analítico. La estimación de la varianza total de este análisis tiene componentes tanto del muestreo como de la determinación analítica:

$$s^2_{\text{global}} = s^2_{\text{análisis}} + s^2_{\text{muestreo}}$$

$$\Rightarrow \quad s_{\text{global}} = \sqrt{(0{,}024_4)^2 + (0{,}054_1)^2} = 0{,}059 \qquad \textbf{(29.8)}$$

¿Por qué se hace esto?

El análisis de la varianza de la tabla 29.2 deja claro que el muestreo contribuye a la varianza global aproximadamente dos veces más que el procedimiento analítico. Para mejorar la calidad del análisis, el trabajo se debe centrar en la mejora de la operación de muestreo, con objeto de obtener la máxima eficiencia.

Una posible manera de mejorar el muestreo sería tomar diferentes patatas, y combinarlas en una única muestra. Por ejemplo, se podrían recoger al azar cuatro patatas, tritu-

rarlas juntas, y tomar la cuarta parte de todo el sólido completamente mezclado para la extracción y el análisis. Se podía repetir este proceso tres veces más, y acabar con el mismo tipo de datos que hay en la tabla 29.2. Sin embargo, cada muestra estaría constituida por cuatro patatas en lugar de una, y ya se puede predecir que la desviación estándar de los valores medios se reduciría en un factor de $\sim\sqrt{4} = 2$ respecto al de la tabla 29.2. Esta modificación disminuiría la incertidumbre de muestreo a aproximadamente el mismo valor que la incertidumbre analítica.

La mejor forma de mejorar un procedimiento es reducir la incertidumbre en el paso de mayor variabilidad, que en este ejemplo es el muestreo.

Procedimiento con una hoja de cálculo

El análisis de la varianza es bastante importante como para tener un procedimiento incorporado en Excel. En la figura 29.7 se introducen los datos de las patatas de la tabla 29.2 en las celdas A4:D6. A partir de este punto, se va al menú HERRAMIENTAS y se selecciona COMPLEMENTOS. En la ventana que aparece, seleccionar HERRAMIENTAS PARA ANÁLISIS. Después de cargar la herramienta, volver al menú HERRAMIENTAS, y seleccionar ANÁLISIS DE DATOS. En la ventana que aparece, seleccionar ANÁLISIS DE VARIANZA DE UN FACTOR. Aparecerá otra ventana. Como recorrido de entrada introducir A4:D6. Como recorrido de salida escribir A8. A continuación Excel imprime la información que aparece en la figura 29.7 empezando en la celda A8.

Excel da las medias de muestra ($\bar{x}_1$ a $\bar{x}_4$) en las celdas D12:D15, y la varianza de cada muestra (s_1^2 a s_4^2) en las celdas E12:E15. Aparece entonces la varianza s^2_{dentro} (0,000 596) en la celda D21, y sus grados asociados de libertad (8) aparecen en la celda C21. La varianza s^2_{entre} (0,009 37) aparece en la celda D20, y sus grados asociados de libertad (3) aparecen en la celda C20. El valor de la $F_{\text{calculada}}$, 15,7, se calcula en la celda E20. Para compararla, se da el valor crítico de F para un 95% de probabilidad en la celda G20. Dado que $F_{\text{calculada}}$ es mayor que $F_{\text{crítica}}$, la diferencia entre s^2_{entre} y s^2_{dentro} es significativa a un nivel de confianza del 95%. De hecho, la celda F20 indica que la probabilidad de observar el valor de $F_{\text{calculado}}$ es de 0,001 0. Es decir, la diferencia de varianzas es significativa a un nivel de confianza $100 \times (1 - 0{,}001\ 0) = 99{,}90\%$.

	A	B	C	D	E	F	G
1	Análisis de varianza. Ejemplo de las patatas fritas de la tabla 29.2						
2							
3	Patata 1	Patata 2	Patata 3	Patata 4			
4	0,324	0,455	0,420	0,447			
5	0,311	0,467	0,463	0,377			
6	0,352	0,448	0,424	0,398			
7							
8	Análisis de varianza de un factor						
9							
10	RESUMEN						
11	*Grupos*	*Número*	*Suma*	*Promedio*	*Varianza*		
12	Columna 1	3	0,987	0,3290	4,390E-04		
13	Columna 2	3	1,370	0,4567	9,233E-05		
14	Columna 3	3	1,307	0,4357	5,643E-04		
15	Columna 4	3	1,222	0,4073	1,290E-03		
16							
17							
18	ANÁLISIS DE VARIANZA						
19	*Fuente de variación*	*SS*	*df*	*MS*	*F*	*P--valor*	*F crit*
20	Entre grupos	0,028118	3	0,00937256	15,712583	0,001025	4,0661803
21	Dentro de grupos	0,004772	8	0,0005965			
22							
23	Total	0,03289	11				

Figura 29.7 Hoja de cálculo para análisis de varianza.

Términos importantes

Análisis de varianza	Especificidad	Límite de detección	Procedimiento estándar de trabajo
Blanco de campo	Garantía de calidad	Límite de informe	Robustez
Blanco de método	Gráfico de control	Linealidad	Validación de método
Coeficiente de variación	Intervalo de validez	Muestra de control de calidad	
Control de calidad	Límite de cuantificación	Objetivos de calidad de los datos	

Resumen

Las medidas de control de calidad aseguran la exactitud y precisión de los resultados analíticos. Garantía de calidad es el conjunto de indicaciones cuantitativas que demuestran que los requisitos para obtener calidad en los datos se han cumplido. Se deben seguir rigurosamente procedimientos estándar de trabajo escritos que aseguren que se han aplicado correctamente métodos demostrados fiables.

Al elaborar nuevos métodos analíticos, los objetivos de calidad de datos son los que dictan la exactitud y precisión que se requiere. Un método adecuado es el que cumple los objetivos de calidad de datos a un costo permisible. Una vez que se ha elaborado y optimizado un método, se debe validar para demostrar sus potencialidades. La validación normalmente investiga la especificidad, linealidad, exactitud, precisión, aplicabilidad, límite de detección, límite de cuantificación y robustez. Especificidad es la capacidad para distinguir un analito de cualquier otro. La linealidad de la curva de calibrado a menudo se valora por el coeficiente de correlación que debe ser próximo a 1, y la ordenada en el origen que debe ser una pequeña fracción de la respuesta del analito a niveles esperados. La exactitud se puede estimar analizando materiales estándar de referencia, comparando los resultados de diferentes métodos analíticos, analizando muestras a las que se ha añadido intencionadamente analito, y aplicando el método de adición de patrón. Entre las medidas de reproducibilidad está la precisión del instrumento, la precisión entre ensayos, la precisión dentro del laboratorio y la precisión entre laboratorios. La «trompeta de Horwitz» es una relación empírica que muestra que cuanto menor es la concentración del analito, menor es la precisión. El límite de detección es normalmente igual a la señal de un blanco más tres veces la desviación estándar de la muestra a niveles bajos de concentración. El límite de cuantificación normalmente se considera el blanco más 10 desviaciones estándar. Un límite de informe es la concentración que puede ser medida con fiabilidad, pero debajo de la cual las normas dictan que se notifique como «no detectado». La robustez es la capacidad para producir resultados fiables, a pesar de pequeñas variaciones de las condiciones analíticas de trabajo.

Se necesitan datos de evaluación de la calidad para demostrar que un procedimiento analítico permanece dentro de los límites establecidos. Un análisis significativo empieza con una muestra significativa que es representativa de la sustancia de interés. Una cadena de documentos muestra quién se responsabilizó de la muestra durante su tiempo de vida. Los procedimientos estándar de trabajo dictan cómo se guardan las muestras, y cómo se tratan desde que se recogen hasta que se analizan. Los estándares elementales para análisis químico aseguran una cantidad conocida de analito, mientras que los estándares de una matriz ajustada deben estar completamente libres del analito que se busca. La pureza de los reactivos está afectada por factores como películas de óxido y la no estequiometría. Un blanco de método es una muestra que contiene todos los componentes excepto el analito, y que se le somete a todas las fases del proceso analítico. Un blanco de campo tiene que haber sido expuesto a las condiciones de campo. Los resultados de un laboratorio y de un analista cuando procesan muestras ciegas de control de calidad y participan en ensayos entre laboratorios (colaborativos) son una excelente indicación de calidad. Se usan gráficos de control de calidad para seguir un proceso, y comprobar si permanece dentro de los límites estipulados. El análisis de varianza de un experimento adecuadamente diseñado valora las contribuciones de los diferentes procedimientos a la precisión total del análisis.

Ejercicios

29.A. *Límites de detección y de cuantificación*. A partir de medidas previas de concentraciones bajas de analito por espectrofotometría, se estimó que el límite de detección de absorbancia es aproximadamente 0,002. Se preparó una muestra de concentración baja, y 9 medidas replicadas dieron las siguientes absorbancias: 0,047, 0,005 4, 0,006 2, 0,006 0, 0,004 6, 0,005 6, 0,005 2, 0,004 4 y 0,005 8, trabajando con una cubeta de 1,000 cm. Los 9 blancos de reactivos dieron los siguientes valores: 0,000 6, 0,001 2, 0,002 2, 0,000 5, 0,001 6, 0,000 8, 0,001 7, 0,001 0 y 0,001 1. La absortividad molar del analito es $2{,}24 \times 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1}$. Hallar el límite de detección para una cubeta de 1,000 cm, utilizando las ecuaciones 29.2 y 29.4. Además, añadir el límite de cuantificación.

29.B. Las clorofilas a y b son pigmentos de plantas que absorben la luz solar y utilizan la energía de la fotosíntesis de hidratos de carbono a partir de CO_2 y H_2O, liberando O_2 en el proceso. Se midieron clorofilas en cinco hojas de una clase de hierba recogidas en cada uno de dos lugares mediante el siguiente procedimiento: cada hoja se cortó en pequeños fragmentos, y se tomó ~0,1 g para el análisis. Los fragmentos se machacaron en un mortero de vidrio con una mezcla acetona/agua (80:20 en volumen). La mezcla se filtró y se recogió el líquido verde. Los residuos se machacaron dos o tres veces más con nuevo disolvente hasta que no se extrajo más color verde. Los extractos reunidos se diluyeron a 25 mL con la mezcla 80:20 acetona/agua en un matraz aforado, y se midió la absorbancia a 645 y 663 nm. Se calcularon las concentraciones de clorofilas a y b (g/L) con un par de ecuaciones lineales, deducidas de mezclas patrón:

$$A_{645} = -0{,}014\,3 + 17{,}11[\text{cloro a}] + 45{,}60[\text{cloro b}]$$

$$A_{663} = +0{,}001\,4 + 81{,}91[\text{cloro a}] + 10{,}33[\text{cloro b}]$$

	Clorofila a (g/L) en la muestra				
Replicados	1	2	3	4	5
Sitio 1					
1	1,09	1,26	1,19	1,23	0,85
2	0,86	0,96	1,21	1,30	0,65
3	0,93	0,80	1,27	0,97	0,86
4	0,99	0,73	1,12	0,97	1,03
Sitio 2					
1	1,02	1,48	0,99	1,01	1,08
2	0,93	1,57	0,94	0,88	1,02
3	0,98	1,59	1,06	0,95	1,03
4	1,06	1,51	1,08	0,97	0,96

FUENTE: Datos obtenidos de J. MARCOS, A. RÍOS y M. VALCÁRCEL, «Practicing Quality Control in a Bioanalytical Experiment», *J. Chem. Ed.*, **1995**, *72*, 947.

La tabla muestra los resultados de la clorofila a de cuatro análisis separados de cinco hojas de hierba de dos sitios. En cada sitio, las cuatro replicaciones de cada hoja de hierba son una indicación de la precisión del proceso analítico. Las diferencias entre los valores medios de cada una de las cinco hojas de hierba son una medida de la variabilidad debida al muestreo. (Es decir, no todas las hojas de hierba tienen la misma composición.)

a) Realizar un análisis de varianza para determinar si la varianza de muestreo es significativamente distinta de la varianza analítica en el punto 1. Si existe una diferencia significativa, hallar la desviación estándar atribuible al muestreo y la desviación estándar atribuible al análisis.

b) Seguir el mismo procedimiento para el sitio 2.

29.C. Se midieron compuestos volátiles en suero sanguíneo humano por el método de purga y trampa y cromatografía de gases/espectrometría de masas. Como control de calidad, el suero fue tratado periódicamente con una cantidad constante de 1,2-diclorobenceno, y se midió la concentración (ng/g = ppb). Hallar la media y la desviación estándar de los datos de incrementos conocidos en la tabla de abajo, y preparar un gráfico de control. Decir si las observaciones cumplen cada uno de los criterios de estabilidad de un gráfico de control, como se explica en el apartado 29.3.

29.D. ¿Qué se quiere decir cuando se dice que un patrón no tiene la estequiometría esperada? Dar un ejemplo.

Día	C. observada ppb	Día	C. observada ppb	Día	C. observada ppb	Día	C. observada ppb	Día	C. observada ppb
0	1,05	91	1,13	147	0,83	212	1,03	290	1,04
1	0,70	101	1,64	149	0,88	218	0,90	294	0,85
3	0,42	104	0,79	154	0,89	220	0,86	296	0,59
6	0,95	106	0,66	156	0,72	237	1,05	300	0,83
7	0,55	112	0,88	161	1,18	251	0,79	302	0,67
30	0,68	113	0,79	167	0,75	259	0,94	304	0,66
70	0,83	115	1,07	175	0,76	262	0,77	308	1,04
72	0,97	119	0,60	182	0,93	277	0,85	311	0,86
76	0,60	125	0,80	185	0,72	282	0,72	317	0,88
80	0,87	128	0,81	189	0,87	286	0,68	321	0,67
84	1,03	134	0,84	199	0,85	288	0,86	323	0,68

Tabla del ejercicio 29.C.

FUENTE: D. L. ASHLEY, M. A. BONIN, F. L. CARDINALI, J. M. MCCRAW, J. S. HOLLER, L. L. NEEDHAM y D. G. PATTERSON, Jr., «Determining Volatile Organic Compounds in Blood by Using Purge and Trap Gas Chromatography/Mass Spectrometry», *Anal. Chem.*, **1992**, *64*, 1021.

Problemas

Elaboración, optimización y validación de métodos

29.1. ***a***) La introducción de este capítulo recoge los resultados de un estudio interlaboratorio de Pb en polietileno y en agua de río. Hallar el cociente

$$\frac{\text{concentración certificada de Pb en polietileno (mol/g)}}{\text{concentración certificada de Pb en agua de río (mol/g)}}$$

b) ¿En qué sustancia, polietileno o agua de río existe un error sistemático en el procedimiento analítico?

29.2. ¿Qué significa objetivos de calidad de los datos?

29.3. ¿Qué significa validación de método? Enumerar y definir cada una de las propiedades que se miden en la validación de un método.

29.4. ¿Qué diferencia hay entre límite de detección de un instrumento y límite de detección de un método? ¿Qué diferencia hay entre robustez de un método y su precisión dentro de un laboratorio?

29.5. *Coeficiente de correlación*. A continuación se dan datos artificiales de curvas de calibrado obtenidos superponiendo un ruido gaussiano aleatorio de 1 ó 10% a los datos lineales que cumplen la ecuación $y = 26,4x + 1,37$. Preparar un gráfico de la señal frente a la concentración para cada conjunto de datos, y hallar por mínimos cuadrados la recta y el coeficiente de correlación, R^2. Un modo fácil de hacerlo es introducir los datos en las columnas A, B y C de una hoja de cálculo. En el menú INSERTAR, seleccionar GRÁFICO y representar los datos en las columnas A y B en un gráfico de dispersión XY sin línea. A continuación hacer clic sobre un punto de datos para

seleccionar toda la serie de puntos de datos. En el menú GRÁFICO seleccionar AGREGAR LÍNEA DE TENDENCIA. (Si la versión que se tiene de Excel no tiene el menú GRÁFICO, buscar LÍNEA DE TENDENCIA en el menú INSERTAR.) En la ventana que aparece seleccionar RECTA. Ir a OPCIONES y seleccionar MOSTRAR ECUACIÓN y MOSTRAR R^2. Hacer click en ACEPTAR, y aparecerá la recta calculada por mínimos cuadrados, su ecuación y el valor de R^2 en el gráfico. Repetir el mismo proceso para los datos de las columnas A y C.

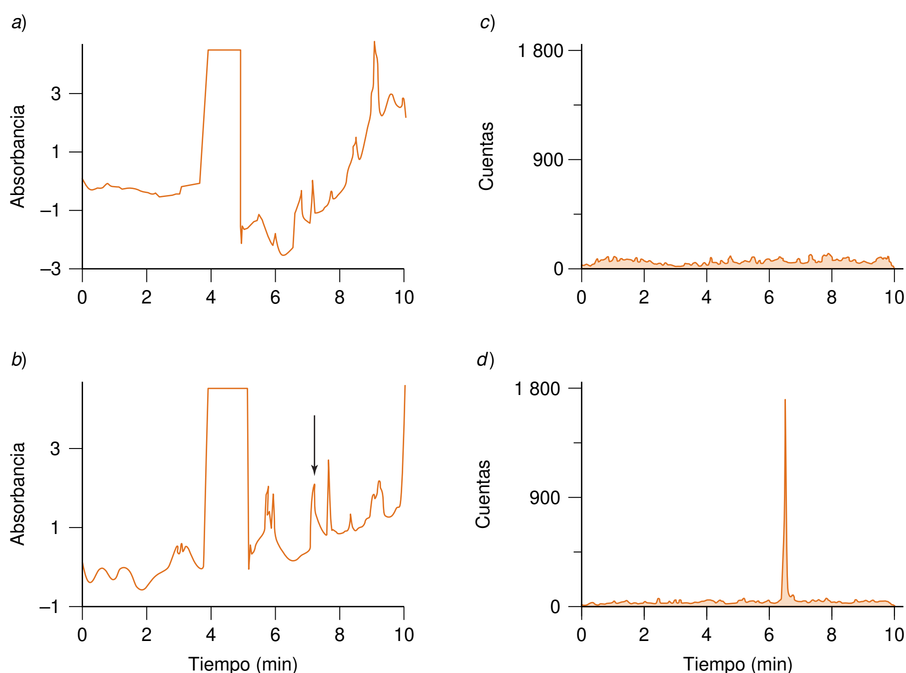
Concentración	Señal (1% de ruido)	Señal (10% de ruido)
0	1	1
10	263	284
20	531	615
30	801	900
40	1 053	1 190
50	1 333	1 513
60	1 587	1 574
70	1 842	1 846
80	2 114	1 988
90	2 391	1 974
100	2 562	2 504

29.6. Definir los siguientes términos: precisión instrumental, precisión de inyección, precisión entre ensayos, precisión dentro del laboratorio y precisión entre laboratorios.

29.7. En los años 90, en el juicio de un crimen se aportó como prueba sangre del acusado encontrada en la escena del crimen. El fiscal arguyó que la sangre la había dejado el acusado durante el crimen. La defensa sostenía que la policía «puso» sangre del acusado de una muestra recogida más tarde. La sangre normalmente se recoge en un vial que contiene EDTA como anticoagulante con una concentración de ~4,5 mM después de que el tubo está lleno de sangre. En la época del juicio todavía no estaban bien establecidos los procedimientos para medir EDTA en sangre. Aun cuando la cantidad de EDTA encontrada en la sangre del lugar del crimen fue de varios órdenes de magnitud inferior a 4,5 mM, el jurado absolvió al acusado. Motivado por este juicio, se elaboró y validó un método de electroforesis capilar/espectrometría de masas para medir EDTA en sangre, con un límite de cuantificación de 50 nM. El método consiste en determinar el EDTA añadiendo exceso de Ni^{2+}, aislando $Ni(H)EDTA^-$ por extracción en fase sólida de un intercambiador aniónico, y acabando el análisis con electroforesis capilar con detección por espectrometría de masas. El complejo $Ni(H)EDTA^-$ dio una señal intensa a una m/z 347 trabajando en modo de ion negativo con electronebulización. Por disociación activada por colisión, el ion m/z 347 se disocia en los aniones de m/z igual a 329 y 257. Se usó la detección de la reacción seleccionada de transformación m/z 347 → 329.

a) *Especificidad*. La figura de abajo muestra los electroferogramas de plasma al que se ha añadido $Ni(H)EDTA^-$ 1 mM, donde se indica la posición del $Ni(H)EDTA^-$ con una flecha. Midiendo la absorbancia en el UV a 200 nm, el $Ni(H)EDTA^-$ no puede distinguirse de un fondo con mucho ruido de fondo. En la detección del electroferograma por espectrometría de masas se observa una única señal intensa. Sugerir las composiciones atómicas de los iones de m/z 347 y 239. (El Ni consta de un 69,3% de isótopo ^{58}Ni, 26,1% de ^{60}Ni y otros isótopos menores.) Explicar cómo se consigue la especificidad en el electroferograma de abajo, detectado por espectrometría de masas.

b) *Patrón interno*. La cantidad inyectada en la electroforesis es muy variable, por lo tanto, se inyectó un patrón interno de $^{13}C_4$-EDTA a un nivel de aproximadamente 1 μM. El estándar se controló registrando una reacción seleccionada de m/z 351 → 333. La señal analítica fue el *cociente* de las señales 329/333. Explicar por qué el cociente de señales da una respuesta fiable, aun cuando sea variable el volumen de inyección.



Electroferogramas de un blanco de plasma sanguíneo (*a* y *c*) y plasma dopado con $Ni(H)(EDTA)^-$ 1 μM (*b* y *d*). [De R. L. SHEPPARD y J. HENION, «Determining EDTA in Blood», *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 477A, 2901.]

c) *Muestras de control de calidad.* Se analizaron periódicamente muestras conocidas para verificar que el método funcionaba bien. Blancos de sangre dopadas con cantidades conocidas de EDTA dieron los resultados que se indican abajo. La precisión se expresa como el coeficiente de variación, y la exactitud como la diferencia en % entre la concentración medida y la concentración conocida.

$$\text{Precisión} = 100 \times \frac{\text{desviación estándar}}{\text{media}}$$

$$\text{Exactitud} = 100 \times \frac{\text{media} - \text{valor conocido}}{\text{valor conocido}}$$

Para cada uno de los tres niveles de enriquecimiento hallar la precisión y la exactitud de las muestras de control de calidad.

EDTA encontrada (ng/mL) en tres niveles de enriquecimiento

22,2 ng/mL	88,2 ng/mL	314 ng/mL
33,3	83,6	322
19,5	69,0	305
23,9	83,4	282
20,8	100	329
20,8	76,4	276

29.8. ***a***) A partir del recuadro 29.1, estimar el coeficiente mínimo esperado de variación, CV(%), de resultados entre laboratorios cuando la concentración del analito es (i) 1% p o (ii) 1 parte por trillón ($1:10^{22}$).

b) El coeficiente de variación dentro de un laboratorio es típicamente ~0,5-0,7 de la variación entre laboratorios. Si una clase analiza una muestra desconocida y halla un 10% p de amoniaco, ¿cuál es el coeficiente mínimo esperado de variación de la clase?

29.9. Los datos experimentales que se indican abajo muestran cómo varía el coeficiente de variación a medida que la concentración de analito disminuye en estudios realizados en laboratorios distintos. Representar gráficamente estas dos series de datos en un gráfico, y registrar en el mismo gráfico la ecuación de Horwitz que hay en el recuadro 29.1. Estos datos dan una idea de la variabilidad de la precisión experimental.

Determinación por HPLC del antibiótico espiramicina		Determinación de etanol por cromatografía de gases	
C (g de analito/ g de muestra)	CV (%)	C (g de analito/ g de muestra)	CV (%)
0,000 1	39,7	0,000 01	3,58
0,000 2	23,4	0,000 10	1,30
0,000 5	20,7	0,000 25	0,65
0,001	12,3	0,001 00	0,55
0,002 5	5,3		
0,005	2,6		
0,01	1,6		

FUENTE: Datos tomados de J. VIAL y A. JARDY, «Experimental Comparison of Different Approaches to Estimate LOD and LOQ of an HPLC Method», *Anal. Chem.,* **1999**, *71*, 2672; y J. M. GREEN, «A Practical Guide to Analytical Method Validation», *Anal. Chem.,* **1996**, *68*, 305A.

29.10. *Límite de detección*. Concentraciones bajas de Ni-EDTA próximas al límite de detección dieron los siguientes número de cuentas en una medida por especrtometría de masas: 175, 104, 164, 193, 131, 189, 155, 133, 151, 176. Diez medidas de un blanco dieron una medida de 45 cuentas. Una muestra que contenía Ni-EDTA 1,00 mM dio 1977 cuentas. Estimar el límite de detección del Ni-EDTA.

29.11. *Límite de detección*. Se elaboró un método de cromatografía iónica suficientemente sensible para medir en agua potable concentraciones inferiores a ppb de los siguientes subproductos de un desinfectante: yodato (IO_3^-), clorito (ClO_2^-) bromato (BrO_3^-). A medida que los oxihaluros se eluían, reaccionaban con Br^- para formar Br_3^-, que se mide por su fuerte absorción a 267 nm (absortividad 40 900 M^{-1} cm^{-1}). Por ejemplo, cada mol de bromato produce 3 moles de Br_3^- por la reacción $BrO_3^- + 8Br^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_3^- + 3H_2O$.

a) El bromato a una concentración próxima a su límite de detección dio las siguientes alturas de pico cromatográfico y de desviaciones estándar. El blanco es 0, porque la altura de pico cromatográfico se mide desde la línea base adyancente al pico. Para cada concentración, estimar el límite de detección. Hallar la media de 4 valores de límite de detección.

Concentración (μg/L)	Altura de pico (unidades arbitrarias)	Desviación estándar relativa (%)	Número de de medidas
0,2	17	14,4	8
0,5	31	6,8	7
1,0	56	3,2	7
2,0	111	1,9	7

FUENTE: H. S. WEINBERG y H. YAMADA, «Post-Ion-Chromatography Derivatization for the Determination of Oxyhalides at Sub-PPB Levels in Drinking Water», *Anal. Chem.,* **1998**, *70*, 1.

b) ¿Cuál es la absorbancia de Br_3^- en una cubeta de detección de un camino óptico de 6,00 mm del cromatógrafo si su concentración está en el límite de detección de BrO_3^-?

29.12. Explicar la siguiente afirmación: Existe una probabilidad del 1% de que una señal igual a la del límite de detección se deba a una muestra sin analito, y hay un 50% de probabilidades de que una muestra en el límite de detección y que contiene analito, se detecte efectivamente como que tiene analito.

Evaluación de calidad y análisis de varianza

29.13. ¿Cuál es la diferencia entre blanco de método, blanco de reactivo y blanco de campo?

29.14. Explicar la diferencia entre un patrón de pureza elemental y un patrón de ajuste de matriz.

29.15. ¿Por qué un metal se lava con ácido antes de ser usado como estándar?

29.16. ¿Cómo se usa un gráfico de control? Indicar seis indicios de que un proceso está fuera de control.

29.17. Una mezcla finamente triturada de nitrato potásico y cloruro sódico se transporta en un vagón de tren. Para determinar qué fracción había de nitrato potásico, se toman muestras aleatorias en cinco puntos, y cada muestra se somete a cuatro análisis replicados, con los resultados que se indican en la tabla. Mostrar que la varianza entre los cinco valores medios es significativamente mayor que la varianza dentro de las muestras. ¿Qué desviación estándar se puede asignar a la variación de composición de la muestra ($s_{muestreo}$) y que desviación estándar se puede adscribir a la irreproducibilidad ($s_{análisis}$) en los análisis replicados?

Muestra	Potasio % en peso	Media	Desviación estándar
A	12,42, 12,28, 12,33, 12,36	$12{,}34_{75}$	$0{,}05_{85}$
B	12,27, 12,24, 12,19, 12,19	$12{,}22_{25}$	$0{,}03_{95}$
C	12,41, 12,48, 12,51, 12,39	$12{,}44_{75}$	$0{,}05_{68}$
D	12,42, 12,43, 12,47, 12,40	$12{,}43_{00}$	$0{,}02_{94}$
E	12,19, 12,28, 12,20, 12,32	$12{,}24_{75}$	$0{,}06_{29}$

29.18. Se analizó el hierro en los glóbulos rojos de seis ratones, con los siguientes resultados

Ratón	Contenido en Fe (mM)	Media	Desviación estándar
1	17,3, 16,8, 18,1, 18,4, 17,2	$17{,}5_6$	$0{,}6_{66}$
2	22,4, 20,4, 22,1, 21,3, 21,9	$21{,}6_2$	$0{,}7_{92}$
3	23,2, 22,0, 21,8, 22,5, 23,0	$22{,}5_0$	$0{,}6_{08}$
4	20,6, 19,1, 21,1, 20,4, 19,9	$20{,}2_2$	$0{,}7_{60}$
5	18,1, 18,4, 16,6, 17,3, 17,9	$17{,}6_6$	$0{,}7_{16}$
6	18,2, 20,4, 19,5, 18,7, 19,1	$19{,}1_8$	$0{,}8_{35}$

Mostrar que la varianza entre los diferentes ratones es significativamente mayor que la varianza de las medidas replicadas de cada ratón. ¿Qué desviación estándar se puede adscribir a la variación entre ratones ($s_{muestreo}$) y qué desviación estándar se puede asignar a la irreproducibilidad ($s_{análisis}$) de cada ratón?

Prácticas de laboratorio

D. A. Cancilla, «Integration of Environmental Analytical Chemistry with Environmental Law: Development of a Problem-Based Laboratory», *J. Chem. Ed.*, **2001**, *78*, 1652. Este excelente artículo describe unas prácticas de laboratorio basadas en problemas y su integración en un curso de carrera universitaria sobre legislación ambiental. El curso introduce los principios de los métodos analíticos basados en el funcionamiento y el uso de indicadores ambientales para llevar a cabo evaluaciones ambientales. También introduce elementos específicos de garantía de la calidad necesarios para fundamentar los resultados analíticos y para explicar estos conceptos a personas que no son químicos.

D. Harvey, «Two Experiments Illustrating the Importance of Sampling in Quantitative Chemical Analysis», *J. Chem. Ed.*, **2002**, *79*, 360. Análisis de la varianza.

F. A. Settle y M. Pleva, «The Weakest Link Exercise», *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 538A. Análisis de la varianza.

Notas y referencias

Capítulo 0

1. T. J. Wenzel, «A New Approach to Undergraduate Analytical Chemistry», *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 470A. Esta nota hace referencia a la revista *Analytical Chemistry* del año **1995**, volumen *67*, página 470A.

2. W. R. Kreiser y R. A. Martin, Jr., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **1978**, *61*, 1424; W. R. Kreiser y R. A. Martin, Jr., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **1980**, *63*, 591.

3. Una buena fuente de muchos procedimientos es W. Horwitz, *Official Methods of Analysis of AOAC International*, 17a ed. (Gaithersburg, MD: AOAC International, 2000).

4. W. Fresenius, «The Position of the Analyst as Expert: Yesterday and Today» *Fresenius J. Anal. Chem.*, **2000**, *368*, 548.

Capítulo 1

1. M. Battle, M. L. Bender, P. P. Tans, J. W. C. White, J. T. Ellis, T. Conway y R. J. Francey, «Global Carbon Sinks and Their Variability Inferred from Atmospheric O_2 and $\delta_{13}C$», *Science*, **2000**, *287*, 2467; R. F. Keeling, S. C. Piper y M. Heimann, «Global and Hemispheric CO_2 Sinks Deduced from Changes in Atmospheric O_2 Concentration», *Nature*, **1996**, *381*, 218; M. L. Bender, M. Battle y R. F. Keeling, «The O_2 Balance of the Atmosphere», *Ann. Rev. Energy Environ.*, **1998**, *23*, 207.

2. El número de Avogadro se define como el número de átomos de carbono que hay exactamente en 12 gramos de ^{12}C. Un modo exacto de medir el número de Avogadro se puede encontrar en P. de Bièvre, S. Valkiers y P. D. P. Taylor, «The Importance of Avogadro's Constant for Amount-of-Substance Measurements», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1998**, *361*, 227. Un ejemplo de este método se da en el problema 3.23.

3. S. J. Hawkes, «Salts Are Mostly Not Ionized», *J. Chem. Ed.*, **1996**, *73*, 421. El $MgCl^+$ se denomina *par iónico*.Ver el recuadro 8.1.

4. U. Shahin, S.-M. Yi, R. D. Paode y T. M. Holsen, «Long-Term Elemental Dry Deposition Fluxes Measured Around Lake Michigan», *Environ. Sci. Tech.*, **2000**, *34*, 1887.

Capítulo 2

1. Para mejorar la sensibilidad, ver Y. Okahata, M. Kawase, K. Niikura, F. Ohtake, H. Furusawa y Y. Ebara, «Kinetic Measurements of DNA Hybridization on an Oligonucleotide-Immobilized 27-MHz Quartz Crystal Microbalance», *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 1288.

2. J. Handley, «Product Review: Quartz Crystal Microbalances», *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 225A. Los cristales piezoeléctricos también se han utilizado en investigaciones genéticas [A. Bardea, A. Dagan, I. Ben-Dov, B. Amit y I. Willner, «Amplified Microgravimetric Quartz-Crystal-Microbalance Analyses of Oligonucleotide Complexes: A Route to a Tay-Sachs Biosensor Device», *Chem. Commun.*, **1998**, 839], en medidas de vapor de agua en la atmósfera de Marte, ozono (O_3) en el lugar de trabajo [D. R. Black, R. A. Harley, S. V. Hering y M. R. Stolzenburg, «A New, Portable, Real-Time Ozone Monitor», *Environ Sci. Technol.*, **2000**, *34*, 3031], densidades de líquidos [P. Schön, R. Michalek y L. Walder, «Liquid Density Response of a Quartz Crystal Microbalance Modified with Mesoporous Titanium Dioxide», *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 3305] y antibióticos [R. D. Vaughan, C. K. O'Sullivan y G. G. Guilbault, «Sulfur-Based Self-Assembled Monolayers on Piezoelectric Crystals for Immunosensor Development», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1999**, *364*, 54].

3. Los cristales piezoeléctricos también pueden detectar masas adsorbidas mediante *ondas acústicas superficiales* [D. S. Ballantine, Jr. y H. Wohltjen, «Surface Acoustic Wave Devices for Chemical Analysis», *Anal. Chem.*, **1989**, *61*, 704A; A. J. Ricco, R. M. Crooks y G. C. Osbourn, «Surface Acoustic Wave Sensor Arrays», *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 289] y *ondas de placa* [J. W. Grate, S. W. Wenzel y R. M. White, «Flexural Plate Wave Devices for Chemical Analysis», *Anal. Chem.*, **1991**, *63*, 1552]. Los dispositivos de ondas acústicas superficiales pueden ser varios centenares de veces más sensibles por unidad de área que una microbalanza de cristal de cuarzo.

4. Es deseable reciclar ciertos desechos domésticos, como televisores, ordenadores y baterías recargables, para controlar la contaminación con productos tóxicos. Los televisores son una fuente significativa de plomo que puede pasar al agua subterránea en los vertederos. [S. E. Musson, Y.-C. Jang, T. G. Townsend y I.-H. Chung, «Characterization of Lead Leachability from Cathode Ray Tubes», *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, *34*, 4376.]

5. La manipulación y el desecho de productos químicos se describe en, *Prudent Practices for Handling Hazardous Chemicals in Laboratories* (1983) y *Prudent Practices for Disposal of Chemicals in Laboratories* (1983). Las dos publicaciones se pueden conseguir de National Academy Press, 2101 Constitution Avenue NW, Washington, DC 20418. Ver también P. Patnaik, *A Comprehensive Guide to the Hazardous Properties of Chemical Substances*, 2a ed. (New York: Wiley, 1999); G. Lunn y E. B. Sansone, *Destruction of Hazardous Chemicals in the Laboratory* (New York: Wiley, 1994), y M. A. Armour, *Hazardous Laboratory Chemical Disposal Guide* (Boca Raton, FL: CRC Press, 1991).

6. Para recuperar oro de componentes electrónicos, ver J. W. Hill y T. A. Lear, «Recovery of Gold from Electronic Scrap», *J. Chem. Ed.*, **1988**, *65*, 802. Para extraer Hg del oro, sumergirlo en una mezcla 1:1 de $(NH_4)_2S_2O_8$ 0,01 M y HNO_3 0,01 M [T. Nomura y M. Fujisawa, «Electrolytic Determination of Mercury(II) in Water with a Piezoelectric Quartz Crystal», *Anal. Chim. Acta*, **1986**, *182*, 267].

7 Un CD titulado «ChemPages Laboratory», que muestra más de 30 técnicas básicas de laboratorio, se puede conseguir de JCE Software, Universidad de Wisconsin, Departamento de Química, 1101 University Avenue, Madison, WI 53706-1396. A/e: *jcesoft@chem.wisc.edu* [J. L. March, J. W. Moore y J. J. Jacobsen, *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 423].

8. Para una actividad o demostración en clase del efecto boya, ver K. D. Pinkerton, «Sink or Swim: The Cartesian Diver», *J. Chem. Ed.*, **2001**, *78*, 200A (JCE Classroom activity #33).

9. R. Batting y A. G. Williamson, «Single-Pan Balances, Buoyancy, and Gravity or 'A Mass of Confusion'», *J. Chem. Ed.*, **1984**, *61*, 51; J. E. Lewis y L. A. Woolf, «Air Buoyancy Corrections for Single-Pan Balances», *J. Chem. Ed.*, **1971**, *48*, 639; F. F. Cantwell, B. Kratochvil y W. E. Harris, «Air Buoyancy Errors and the Optical Scale of a Constant Load Balance», *Anal. Chem.*, **1978**, *50*, 1010; G. D. Chapman, «Weighing with Electronic Balances», National Research Council of Canada, Report NRCC 38659 (1996).

10. La densidad del aire (g/L) = (0,003 485 B − 0,001 318 V)/T, donde B es la presión barométrica (Pa), V es la presión de vapor de agua en el aire (Pa) y T es la temperatura del aire (K).

11. Una disolución de limpieza, que elimina suciedad y grasa (pero que también causa daños en el cuerpo y en la ropa) se prepara disolviendo 36 g de peroxidisulfato amónico $(NH_4)_2S_2O_8$, en 2,2 L de ácido sulfúrico al 98% p en un frasco no herméticamente cerrado [H. M. Stahr, W. Hyde y L. Sigler, «Oxidizing Acid Baths—Without Chromate Hazards», *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 1456A]. Añadir peroxidisulfato amónico al cabo de unas semanas para mantener el poder oxidante. Dejar el frasco algo abierto para impedir que se cree una sobrepresión [P. S. Surdhar, «Laboratory Hazard», *Anal. Chem.*, **1992**, *64*, 310A]. La disolución de limpieza comercial EOSULF (que contiene EDTA, un complejante de metales, y un detergente sulfonato) es una alternativa para eliminar lípidos incrustados o proteínas en material de vidrio. Se puede verter a la pila. [P. L. Manske, T. M. Stimpfel y E. L. Gershey, «A Less Hazardous Chromic Acid Substitute for Cleaning Glassware», *J. Chem. Ed.*, **1990**, *67*, A280.]

12. W. B. Guenther, «Supertitrations: High-Precision Methods», *J. Chem. Ed.*, **1988**, *65*, 1097; D. D. Siemer, S. D. Reeder y M. A. Wade, «Syringe Buret Adaptor», *J. Chem. Ed.*, **1988**, *65*, 467.

13. M. M. Singh, C. McGowan, Z. Szafran y R. M. Pike, «A Modified Microburet for Microscale Titration», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 371; «A Comparative Study of Microscale and Standard Burets», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 625.

14. D. R. Burfield y G. Hefter, «Oven Drying of Volumetric Glassware», *J. Chem. Ed.*, **1987**, *64*, 1054.

15. M. Connors y R. Curtis, «Pipetting Error», *Am. Lab. News Ed.*, junio 1999, p. 20; ibíd. diciembre 1999, p. 12.

16. Se puede calibrar una micropipeta midiendo la masa de agua que vierte [B. Kratochvil y N. Motkosky, «Precision and Accuracy of Mechanical-Action Micropipets», *Anal. Chem.*, **1987**, *59*, 1064]. O bien, se puede comprar un juego de calibración colorimétrica de micropipetas, de Artel, Inc., 25 Bradley Dr., Westbrook, ME 04094; tel.: +1207 854 0860.

17. E. J. Billo, *Microsoft Excel for Chemists*, 2a ed. (New York: Wiley, 2001); R. de Levie, *How to Use Excel® in Analytical Chemistry and in General Scientific Data Analysis* (Cambridge: Cambridge University Press, 2001); D. Diamond y V. Hanratty, *Spreadsheet Applications in Chemistry Using Microsoft Excel* (New York: Wiley, 1997); B. V. Liengme, *A Guide to Microsoft Excel for Scientists and Engineers* (New York: Wiley, 1997).

Capítulo 3

1. Existe un catálogo de Standard Reference Materials Program, sala 204, edificio 202, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899. A/e: *SRMINFO@enh.nist.gov*. Para tener una perspectiva de cómo crear materiales biológicos y medioambientales de referencia, ver *Fresenius J. Anal. Chem.*, **2001**, sèrie 2–3.

2. P. de Bièvre, S. Valkiers y P. D. P. Taylor, «The Importance of Avogadro's Constant for Amount-of-Substance Measurements», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1998**, *361*, 227.

Capítulo 4

1. Una excelente fuente sobre estadística, agradable de leer, es J. C. Miller y J. N. Miller, *Statistics for Analytical Chemistry*, 2a ed. (Chichester, GB: Ellis Horwood, 1992). Ver también J. E. DeMuth, *Basic Statistics and Pharmaceutical Statistical Applications* (New York: Marcel Dekker, 1999), y R. N. Forthofer y E. S. Lee, *Introduction to Biostatistics* (San Diego, CA: Academic Press, 1995).

2. L. H. Keith, W. Crummett, J. Deegan, Jr., R. A. Libby, J. K. Taylor y G. Wentler, «Principles of Environmental Analysis», *Anal. Chem.*, **1983**, *55*, 2210. Las oscuras conexiones entre la química analítica y la ley se tratan en W. E. Harris, «Analyses, Risks y Authoritative Misinformation», *Anal. Chem.*, **1992**, *64*, 665A; J. G. Grasselli, «Analytical Chemistry—Feeding the Environmental Revolution», *Anal. Chem.*, **1992**, *64*, 677A, y C. A. Kuffner, Jr., E. Marchi, J. M. Morgado y C. R. Rubio, «Capillary Electrophoresis and Daubert: Time for Admission», *Anal. Chem.*, **1996**, *68*, 241A.

3. R. Bate, ed., *What Risk?* (Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999).

4. En la figura 4.7 las celdas F12 y F13 dan los resultados de una prueba de significación de dos colas, que se usa en el apartado 4.3 sin decirlo. Si no se tienen razones para suponer que un método debe dar un resultado mayor que otro, se usa la prueba de dos colas. Si se tienen razones para pensar que el método 1 da un resultado mayor que el 2, se usa la prueba de una cola, cuyos resultados se muestran en las celdas F10 y F11. La prueba de una cola evalúa la hipótesis nula que «el método 1 no da un resultado mayor que el método 2.» La celda F11 dice que el valor crítico de t, para una prueba de una cola, es 1,77. Puesto que $t_{calculada}$ (= 20,2) > 1,77, se concluye que la hipótesis nula es falsa. La celda F10 dice que la probabilidad de observar estos dos valores medios y sus desviaciones estándar por azar, si el método 1 no da un resultado mayor que el método 2 es $1{,}66 \times 10^{-11}$.

5. D. Sterzenbach, B. W. Wenclawiak y V. Weigelt, «Determination of Chlorinated Hydrocarbons in Marine Sediments at the Part-per-Trillion Level with Supercritical Fluid Extraction», *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 831.

6. J. W. Gramlich y L. A. Machlan, «Isotopic Variations in Commercial High-Purity Gallium», *Anal. Chem.*, **1985**, *57*, 1788.

7. R. P. Sartini, E. A. G. Zagatto y C. C. Oliveira, «Flow Injection as a Tool for Teaching Gravimetric Analysis», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 735.

8. D. T. Harvey, «Statistical Evaluation of Acid/Base Indicators», *J. Chem. Ed.*, **1991**, *68*, 329.

9. N. J. Lawryk y C. P. Weisel, «Concentration of Volatile Organic Compounds in the Passenger Compartments of Automobiles», *Environ. Sci. Tech.*, **1996**, *30*, 810.

10. I. Sarudi y I. Nagy, «A Gas Chromatographic Method for the Determination of Nitrite in Natural Waters», *Talanta*, **1995**, *42*, 1099.

Capítulo 5

1. Para un tratamiento completo del ajuste por mínimos cuadrados de curvas no lineales, junto con el análisis de incertidumbre, ver P. Ogren, B. Davis y N. Guy, «Curve Fitting, Confidence Intervals and Correlations y Monte Carlo Visualizations for Multilinear Problems in Chemistry: A General Spreadsheet Approach», *J. Chem. Ed.*, **2001**, *78*, 827; Ver también D. C. Harris, «Nonlinear Least-Squares Curve Fitting with Microsoft Excel Solver», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 119; C. Salter y R. de Levie, «Nonlinear Fits of Standard Curves: A Simple Route to Uncertainties in Unknowns», *J. Chem. Ed.*, **2002**, *79*, 268; R. de Levie, «Estimating Parameter Precision in Nonlinear Least Squares with Excel's Solver», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 1594, y R. de Levie, «When, Why and How to Use Weighted Least Squares», *J. Chem. Ed.*, **1986**, *63*, 10. El caso en que ambos, x e y, tienen incertidumbre, se trata en P. J. Ogren y J. R. Norton, «Applying a Simple Linear Least-Squares Algorithm to Data with Uncertainties in Both Variables», *J. Chem. Ed.*, **1992**, *69*, A130. Un tratamiento general de ajuste de curvas por mínimos cuadrados se puede encontrar en W. E. Wentworth, «Rigorous Least Squares Adjustment», *J. Chem. Ed.*, **1965**, *42*, 96, 162.

2. En este libro se registra la respuesta analítica en el eje *y* frente a la concentración en el eje *x*. Se dice que una calibración inversa (y = concentración, x = respuesta) da una estimación menos sesgada de la concentración a partir de una respuesta medida. Ver V. CENTNER, D. L. MASSART y S. de JONG, «Inverse Calibration Predicts Better Than Classical Calibration», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1998**, *361*, 2; D. GRIENTSCHNIG, «Relation Between Prediction Errors of Inverse and Classical Calibration», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **2000**, *367*, 497; J. TELLINGHUISEN, «Inverse vs Classical Calibration for Small Data Sets», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **2000**, *368*, 585.

3. Para un informe titulado «Guidelines for Calibration in Analytical Chemistry», ver K. DANZER y L. A. CURRIE, *Pure Appl. Chem.*, **1998**, *70*, 993.

4. C. SALTER, «Error Analysis Using the Variance-Covariance Matrix», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 1239. En este excelente artículo las derivadas se utilizan con la covarianza tal como se describe en el apéndice C.

5. M. BADER, «A Systematic Approach to Standard Addition Methods in Instrumental Analysis», *J. Chem. Ed.*, **1980**, *57*, 703.

6. G. R. BRUCE y P. S. GILL, «Estimates of Precision in a Standard Additions Analysis», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 805.

7. J. R. TROOST y E. Y. OLAVASEN («Gas Chromatographic/Mass Spectrometric Calibration Bias», *Anal. Chem.*, **1996**, *68*, 708) descubrieron que un procedimiento de cromatografía de gases de la EPA de los EE.UU. daba una respuesta no lineal en una serie de instrumentos. La suposición de un factor constante de respuesta producía errores de hasta el 40%.

Capítulo 6

1. D. P. SHEER y D. C. HARRIS, «Acidity Control in the North Branch Potomac», *J. Water Pollution Control Federation*, **1982**, *54*, 1441.

2. J. K. BAIRD, «A Generalized Statement of the Law of Mass Action», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 1146; R. de LEVIE, «What's in a Name? » *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 610.

3. Como fuente de datos termodinámicos, ver N. JACOBSON, «Use of Tabulated Thermochemical Data for Pure Compounds», *J. Chem. Ed.*, **2001**, *78*, 814; <http://webbook.nist.gov/chemistry/> y <http://www.crct.polymtl.ca/fact/websites.htm>; M. W. CHASE, Jr., *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, 4a ed.; *J. Phys. Chem. Ref. Data*, monograph 9 (New York: American Chemical Society y American Physical Society for National Institute of Standards and Technology, 1998).

4. F. G. HELFFERICH, «Le Châtelier—Right or Wrong?» *J. Chem. Ed.*, **1985**, *62*, 305; R. FERNÁNDEZ-PRINI, «Le Châtelier's Principle and the Prediction of the Effect of Temperature on Solubilities», *J. Chem. Ed.*, **1982**, *59*, 550, y L. K. BRICE, «Le Châtelier's Principle: The Effect of Temperature on the Solubility of Solids in Liquids», *J. Chem. Ed.*, **1983**, *60*, 387.

5. La solubilidad de la mayoría de los compuestos iónicos aumenta con la temperatura, a pesar del hecho que el calor estándar de disolución ($\Delta H°$) es negativo para la mitad de ellos, aproximadamente. Comentarios sobre esta contradicción aparente se pueden encontrar en G. M. BODNER, «On the Misuse of Le Châtelier's Principle for the Prediction of the Temperature Dependence of the Solubility of Salts», *J. Chem. Ed.*, **1980**, *57*, 117, y R. S. TREPTOW, «Le Châtelier's Principle Applied to the Temperature Dependence of Solubility», *J. Chem. Ed.*, **1984**, *61*, 499.

6. A. K. SAWYER, «Solubility and K_{sp} of Calcium Sulfate: A General Chemistry Laboratory Experiment», *J. Chem. Ed.*, **1983**, *60*, 416.

7. Para muchas demostraciones químicas importantes, ver B. Z. SHAKHASHIRI, *Chemical Demonstrations: A Handbook for Teachers of Chemistry* (Madison, WI: University of Wisconsin Press, 1983-1992), 4 v. Ver también L. E. SUMMERLIN y J. L. EALY, Jr., *Chemical Demonstrations: A Sourcebook for Teachers*, 2a ed. (Washington, DC: American Chemical Society, 1988), 2 v.

8. E. KOUBEK, «Demonstration of the Common Ion Effect», *J. Chem. Ed.*, **1993**, *70*, 155.

9. Explica una demostración de precipitación selectiva, por adición de Pb^{2+} a una disolución que contiene CO_3^{2-} y I^- descrita en T. P. CHIRPICH, «A Simple, Vivid Demonstration of Selective Precipitation», *J. Chem. Ed.*, **1988**, *65*, 359.

10. En R. M. SMITH, A. E. MARTELL y R. J. MOTEKAITIS, se encuentra una base de datos por ordenador de constantes de equilibrio, seleccionadas críticamente *NIST Critical Stability Constants of Metal Complexes Database 46* (Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology, 1995). Recopilaciones de constantes de equilibrio se encuentran en L. G. SILLÉN y A. E. MARTELL, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes* (Londres: The Chemical Society, «Special Publications» núm. 17 y 25, 1964 y 1971, respectivamente), y a A. E. MARTELL y R. M. SMITH, *Critical Stability Constants* (New York: Plenum Press, 1974-1989), una colección de muchos volúmenes. Entre los libros que tratan de medidas experimentales de constantes de equilibrio, se pueden citar A. MARTELL y R. MOTEKAITIS, *Determination and Use of Stability Constants* (New York: VCH, 1992); K. A. CONNERS, *Binding Constants: The Measurement of Molecular Complex Stability* (New York: Wiley, 1987); M. MELOUN, *Computation of Solution Equilibria* (New York: Wiley, 1988), y D. J. LEGGETT, ed., *Computational Methods for the Determination of Formation Constants* (New York: Plenum Press, 1985).

11. P. A. GIGUÈRE, «The Great Fallacy of the H^+ Ion», *J. Chem. Ed.*, **1979**, *56*, 571; P. A. GIGUÈRE y S. TURRELL, «The Nature of Hydrofluoric Acid: A Spectroscopic Study of the Proton-Transfer Complex, $H_3O^+ \cdot F^-$», *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 5473.

12. Z. XIE, R. BAU y C. A. REED, «A Crystalline $[H_9O_4]^+$ Hydronium Salt with a Weakly Coordinating Anion», *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 5403.

13. F. A. COTTON, C. K. FAIR, G. E. LEWIS, G. N. MOTT, K. K. ROSS, A. J. SCHULTZ y J. M. WILLIAMS, «X-Ray and Neutron Diffraction Studies of $[V(H_2O)_6][H_5O_2][CF_3SO_3]_4$», *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 5319.

14. K. ABU-DARI, K. N. RAYMOND y D. P. FREYBERG, «The Bihydroxide ($H_3O_2^-$) Anion», *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 3688.

15. Para una demostración en relación con el amoníaco, ver M. D. ALEXANDER, «The Ammonia Smoke Fountain», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 210; N. C. THOMAS, «A Chemiluminescent Ammonia Fountain», *J. Chem. Ed.*, **1990**, *67*, 339, y N. STEADMAN, «Ammonia Fountain Improvements», *J. Chem. Ed.*, **1992**, *66*, 764.

16. S. J. HAWKES, «Salts Are Mostly NOT Ionized», *J. Chem. Ed.*, **1996**, *73*, 421.

17. L. M. SCHWARTZ, «Ion-Pair Complexation in Moderately Strong Aqueous Acids», *J. Chem. Ed.*, **1995**, *72*, 823. Aunque el H_3O^+ no está «libre», el oxonio forma pares iónicos con aniones como $CF_3CO_2^-$ y $CCl_3CO_2^-$, y asociado a ellos contribuye a la conductividad iónica. [R. I. GELB y J. S. ALPER, «Anomalous Conductance in Electrolyte Solutions», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 1322].

18. M. KERN, «The Hydration of Carbon Dioxide», *J. Chem. Ed.*, **1960**, *37*, 14. Las grandes demostraciones con CO_2, incluida la de la anhidrasa

carbónica, se describen en J. A. Bell, «Every Year Begins a Millennium», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 1098.

19. J. Åqvist, M. Fothergill y A. Warshel, «Computer Simulation of the CO_2/HCO_3^- Interconversion Step in Human Carbonic Anhydrase I», *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 631; D. N. Silverman y S. Lindskog, «The Catalytic Mechanism of Carbonic Anhydrase», *Acc. Chem. Res.*, **1988**, *21*, 30.

20. Estrictamente, las constantes de equilibrio son válidas en un medio de NaClO 4 M y a 25 °C. Las estructuras de algunos de estos complejos se comentan en G. B. Kauffman, M. Karabassi y G. Bergerhoff, «Metallo Complexes: An Experiment for the Undergraduate Laboratory», *J. Chem. Ed.*, **1984**, *61*, 729.

Capítulo 7

1. F. Szabadváry, *History of Analytical Chemistry* (Langhorne, PA: Gordon and Breach, 1992); E. R. Madsen, *The Development of Titrimetric Analysis 'till 1806* (Copenhaguen: E. E. C. Gad Publishers, 1958); C. Duval, *J. Chem. Ed.*, **1951**, *28*, 508; A. Johansson, *Anal. Chim. Acta*, **1988**, *206*, 97, y J. T. Stock, «A Backward Look at Scientific Instrumentation», *Anal. Chem.*, **1993**, *65*, 344A. Las instrucciones del uso de las buretas se tomaron de Szabadváry, *History of Analytical Chemistry*, y de O. D. Allen (ed.), *Fresenius' Quantitative Chemical Analysis* (2a ed. americana, 1881). Los dibujos aparecen originalmente en F. A. H. Descroizilles, *Ann. Chim.*, **1806**, *60*, 17; J. L. Gay-Lussac, *Ann. Chim. Phys.*, **1824**, *26*, 152; É. O. Henry, *J. Chim. Pharm.*, **1846**, *6*, 301; F. Mohr, *Lehrbuch der Chemisch-Analytischen Titrirmethode* (Braunschweig, 1855). El dibujo de la bureta de Gay-Lussac es de *Fresenius' Quantitative Chemical Analysis*.

2. *Reagent Chemicals*, 9a ed. (Washington, DC: American Chemical Society, 1999).

3. La digestión de Kjeldhal transforma los nitrógenos de aminas ($—NR_2$) o amidas ($—C[=O]NR_2$), (donde R puede ser H o un grupo orgánico), pero no a nitrógenos oxidados, como grupos nitro ($—NO_2$) o azo (—N=N—), que deben reducirse antes a aminas o amidas.

4. M. L. Ware, M. D. Argentine y G. W. Rice, «Potentiometric Determination of Halogen Content in Organic Compounds Using Dispersed Sodium Reduction», *Anal. Chem.*, **1988**, *60*, 383.

Capítulo 8

1. D. R. Driscol, «'Invitation to Enquiry': The Fe^{3+}/CNS^- Equilibrium», *J. Chem. Ed.*, **1979**, *56*, 603. Un experimento (o demostración) que trata del efecto de la fuerza iónica en reacciones de disociación ácida se puede encontrar en R. W. Ramette, «The Dissociation Quotient of Bromocresol Green», *J. Chem. Ed.*, **1963**, *40*, 252.

2. S. J. Hawkes, «Salts Are Mostly NOT Ionized», *J. Chem. Ed.*, **1996**, *73*, 421.

3. K. S. Pitzer, *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, 2a ed. (Boca Raton, FL: CRC Press, 1991); K. S. Pitzer y G. Mayoraga, «Activity and Osmotic Coefficients for Strong Electrolytes with One or Both Ions Univalent», *J. Phys. Chem.*, **1973**, *19*, 2300; K. S. Pitzer y G. Mayoraga, «Activity and Osmotic Coefficients for 2-2 Electrolytes», *J. Solution Chem.*, **1974**, *3*, 539; K. S. Pitzer y J. J. Kim, «Activity and Osmotic Coefficients for Mixed Electrolytes», *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 5701; K. S. Pitzer y L. F. Sylvester, «Weak Electrolytes Including H_3PO_4», *J. Solution Chem.*, **1976**, *5*, 269; K. S. Pitzer y J. J. Kim, «Sulfuric Acid», *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 4930; K. S. Pitzer y J. C. Pelper, «Activity Coefficients of Aqueous $NaHCO_3$», *J. Phys. Chem.*, **1980**, *84*, 2396; B. S. Krumgalz, R. Pogorelskii, A. Sokolov y K. S. Pitzer, «Volumetric Ion Interaction Parameters for Single-Solute Aqueous Electrolyte Solutions at Various Temperatures», *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2000**, *29*, 1123.

4. La *constante dieléctrica* mide la tendencia que tiene un disolvente para separar iones de carga opuesta. La fuerza de atracción (en newtons) entre dos iones de carga q_1 y q_2 (en Culombios) separados por una distancia r (en metros) vale

$$\text{Fuerza} = -(8{,}988 \times 10^9)\frac{q_1 q_2}{\varepsilon r^2}$$

donde ε es la constante dieléctrica (adimensional). Cuanto mayor es el valor de ε, menor es la fuerza de atracción entre los iones. El agua, que tiene una constante dieléctrica de $\varepsilon \approx 80$, separa muy bien a los iones. El valor de ε del benceno es 2 y el del vacío 1.

5. M. S. Frant y J. W. Ross, Jr., «Electrode for Sensing Fluoride Ion Activity in Solution», *Science*, **1966**, *154*, 1553.

Capítulo 9

1. Información tomada de J. Gorman a *Science News*, 9 septiembre 2000, p. 165.

2. R. E. Weston, Jr., «Climate Change and Its Effect on Coral Reefs», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 1574.

3. Unos cuantos libros que permiten ampliar el conocimiento sobre los cálculos de equilibrio son: W. B. Guenther, *Unified Equilibrium Calculations* (New York: Wiley, 1991); J. N. Butler, *Ionic Equilibrium: Solubility and pH Calculations* (New York: Wiley, 1998), y M. Meloun, *Computation of Solution Equilibria* (New York: Wiley, 1988). Para software comercial que realiza cálculos de equilibrio complejos ver <http://www.micromath.com/> y <http://www.acadsoft.co.uk/>.

4. R. B. Martin, «Aluminum: A Neurotoxic Product of Acid Rain», *Acc. Chem. Res.*, **1994**, *27*, 204.

5. R. Jugdaohsingh, M. M. Campbell, R. P. H. Thompson, C. R. McCrohan, K. N. White y J. J. Powell, «Mucus Secretion by the Freshwater Snail *Lymnaea stagnalis* Limits Aluminum Concentrations of the Aqueous Environment», *Environ. Sci. Tech.*, **1998**, *32*, 2591; M. Ravichandran, G. R. Aiken, M. M. Reddy y J. N. Ryan, «Enhanced Dissolution of Cinnabar (Mercuric Sulfide) by Dissolved Organic Matter Isolated from the Florida Everglades», *Environ. Sci. Tech.*, **1998**, *32*, 3305; S. Sauvé, M. McBride y W. Hendershot, «Lead Phosphate Solubility in Water and Soil Suspensions», *Environ. Sci. Tech.*, **1998**, *32*, 388.

6. Como sistemática general para calcular la solubilidad de las sales cuando el anión y el catión reaccionan con el agua, ver J. L. Guiñón, J. García-Antón y V. Pérez-Herranz, «Spreadsheet Techniques for Evaluating the Solubility of Sparingly Soluble Salts of Weak Acids», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 1157.

7. S. O. Russo y G. I. H. Hanania, «Ion Association, Solubilities and Reduction Potentials in Aqueous Solution», *J. Chem. Ed.*, **1989**, *66*, 148.

Capítulo 10

1. W. Tan, S.-Y. Shi, S. Smith, D. Birnbaum y R. Kopelman, «Submicrometer Intracellular Chemical Optical Fiber Sensors», *Science*, **1992**, *258*, 778; W. Tan, S.-Y. Shi y R. Kopelman, «Development of Submicron Chemical Fiber Optic Sensors», *Anal.*

Chem., **1992**, *64*, 2985. También se puede medir el pH cuando las células atrapan partículas de poliestireno que llevan colorantes fluorescentes inmobilizados. [J. Ji, N. Rosenzweig, C. Griffin y Z. Rosenzweig, «Synthesis and Application of Submicrometer Fluorescence Sensing Particles for Lysosomal pH Measurements in Murine Macrophages», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 3497].

2. R. Schmid y A. M. Miah, «The Strength of the Hydrohalic Acids», *J. Chem. Ed.*, **2001**, *78*, 116.

3. T. F. Young, L. F. Maranville y H. M. Smith, «Raman Spectral Investigations of Ionic Equilibria in Solutions of Strong Electrolytes», a W. J. Hamer, ed., *The Structure of Electrolytic Solutions* (New York: Wiley, 1959).

4. Las constantes de disociación ácida no nos dicen qué protones se disocian en cada paso. En el caso del fosfato de piridoxal, las asignaciones se hacen por espectroscopia de resonancia magnética nuclear. [B. Szpoganicz y A. E. Martell, «Thermodynamic and Microscopic Equilibrium Constants of Pyridoxal 5′-Phosphate», *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 5513].

5. R. T. da Rocha describe un aparato para hacer experimentos de conductividad. I. G. R. Gutz y C. L. do Lago, «A Low-Cost and High-Performance Conductivity Meter», *J. Chem. Ed.*, **1997**, *74*, 572; G. Berenato y D. F. Maynard, «A Simple Audio Conductivity Device», *J. Chem. Ed.*, **1997**, *74*, 415; S. K. S. Zawacky, «A Cheap, Semiquantitative Hand-Held Conductivity Tester», *J. Chem. Ed.*, **1995**, *72*, 728; T. R. Rettich, «An Inexpensive and Easily Constructed Device for Quantitative Conductivity Experiments», *J. Chem. Ed.*, **1989**, *66*, 168, y D. A. Katz y C. Willis, «Two Safe Student Conductivity Apparatus», *J. Chem. Ed.*, **1994**, *71*, 330.

6. L. R. Kuck, R. D. Godec, P. P. Kosenka y J. W. Birks, «High-Precision Conductometric Detector for the Measurement of Atmospheric CO_2», *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 4678.

7. M. C. Bonneau, «The Chemistry of Fabric Reactive Dyes», *J. Chem. Ed.*, **1995**, *72*, 724. Este artículo da un procedimiento de clase para teñir tejidos.

8. H. N. Po y N. M. Senozan, «The Henderson-Hasselbalch Equation: Its History and Limitations», *J. Chem. Ed.*, **2001**, *78*, 1499.

9. F. B. Dutton y G. Gordon, a H. N. Alyea y F. B. Dutton, ed., *Tested Demonstrations in Chemistry*, 6a ed. (Easton, PA: Journal of Chemical Education, 1965), p. 147; R. L. Barrett, «The Formaldehyde Clock Reaction», *J. Chem. Ed.*, **1955**, *32*, 78. Variaciones que generan muchos pares de colores diferentes se describen en J. J. Fortman y J. A. Schreier, «Some Modified Two-Color Formaldehyde Clock Salutes for Schools with Colors of Gold and Green or Gold and Red», *J. Chem. Ed.*, **1991**, *68*, 324. Un experimento de cinética, y otros comentarios detallados del mecanismo de esta reacción, se pueden encontrar en M. G. Burnett, «The Mechanism of the Formaldehyde Clock Reaction», *J. Chem. Ed.*, **1982**, *59*, 160; y P. Warneck, «The Formaldehyde-Sulfite Clock Reaction Revisited», *J. Chem. Ed.*, **1989**, *66*, 334.

10. Este producto se llama bisulfito sódico ($NaHSO_3$), pero su nombre no aparece en el frasco del reactivo, porque se suele poner metabisulfito sódico ($Na_2S_2O_5$) [D. Tudela, «Solid $NaHSO_3$ Does Not Exist», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 830]. El $NaHSO_3$ se produce cuando se disuelve en agua $Na_2S_2O_5$. La botella del reactivo que se usa cuando se hace la reacción del reloj de formaldehído tiene en su etiqueta el nombre «bisulfito sódico», pero no se da la fórmula. La etiqueta da la riqueza del reactivo como «contenido mínimo de SO_2 58,5%». El $NaHSO_3$ puro equivale a un 61,56% p de SO_2, y el $Na_2S_2O_5$ equivale a 67,40% p de SO_2.

11. E. T. Urbansky y M. R. Schock, «Understanding, Deriving and Computing Buffer Capacity», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 1640.

12. S. J. Hawkes, «All Positive Ions Give Acid Solutions in Water», *J. Chem. Ed.*, **1996**, *73*, 516.

Capítulo 11

1. P. G. Daniele, «Na^+, K^+ y Ca^{2+} Complexes of Low Molecular Weight Ligands in Aqueous Solution», *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1985**, 2353.

2. Cómo formar un gradiente de pH, y cómo diseñar los tampones para formar un gradiente, se explica en P. G. Righetti, E. Gianazza, C. Gelfi, M. Chiari y P. K. Sinha, «Isoelectric Focusing in Immobilized pH Gradients», *Anal. Chem.*, **1989**, *61*, 1602.

Capítulo 12

1. B. Mörnstam, K.-G. Wahlund y B. Jönsson, «Potentiometric Acid-Base Titration of a Colloidal Solution», *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 5037. Para la valoración de todas las superficies de la célula, ver I. Sokolov, D. S. Smith, G. S. Henderson, Y. A. Gorby y F. G. Ferris, «Cell Surface Electrochemical Heterogeneity of the Fe(III)-Reducing Bacteria *Shewanella putrefaciens*», *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, *35*, 341.

2. Un método para medir la carga total de una proteína cuando se une a iones seleccionados se explica en M. K. Menon y A. L. Zydney, «Measurement of Protein Charge and Ion Binding Using Capillary Electrophoresis», *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 1581.

3. K. R. Williams, «Automatic Titrators in the Analytical and Physical Chemistry Laboratories», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 1133; K. L. Headrick, T. K. Davies y A. N. Haegele, «A Simple Laboratory-Constructed Automatic Titrator *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 389.

4. M. Inoue y Q. Fernando, «Effect of Dissolved CO_2 on Gran Plots», *J. Chem. Ed.*, **2001**, *78*, 1132; G. Gran, «Equivalence Volumes in Potentiometric Titrations», *Anal. Chim. Acta,* **1988**, *206*, 111; F. J. C. Rossotti y H. Rossotti, «Potentiometric Titrations Using Gran Plots», *J. Chem. Ed.*, **1965**, *42*, 375. L. M. Schwartz, «Uncertainty of a Titration Equivalence Point», *J. Chem. Ed.*, **1992**, *69*, 879, usa una hoja de cálculo para hallar la incertidumbre del volumen de equivalencia, y para determinar errores sistemáticos. Sobre la aplicación de los gráficos de Gran no lineales, ver L. M. Schwartz, «Advances in Acid-Base Gran Plot Methodology», *J. Chem. Ed.*, **1987**, *64*, 947.

5. G. Papanastasiou y I. Ziogas, «Simultaneous Determination of Equivalence Volumes and Acid Dissociation Constants from Potentiometric Titration Data», *Talanta*, **1995**, *42*, 827.

6. G. Wittke, «Reactions of Phenolphthalein at Various pH Values», *J. Chem. Ed.*, **1983**, *60*, 239.

7. En J. T. Riley, «Flashy Solutions», *J. Chem. Ed.*, **1977**, *54*, 29 se describen demostraciones con un indicador universal (un indicador mixto con muchos cambios de colores).

8. D. Fárcasiu y A. Ghenciu, «Acidity Functions from ^{13}C-NMR», *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 10901.

9. B. Hammouti, H. Oudda, A. El Maslout y A. Benayada, «A Sensor for the In Situ Determination of Acidity Levels in Concentrated Sulfuric Acid», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1999**, *365*, 310. Para el uso de electrodos de vidrio tan bajos como −4, ver D. K. Nordstrom, C. N. Alpers, C. J. Ptacek y D. W. Blowes, «Negative pH and Extremely Acidic Mine Waters from Iron Mountain, California», *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, *34*, 254.

10. C. Yi y M. Gratzl, «Diffusional Microtitration: Reagent Delivery by a Diffusional Microburet into Microscopic Samples», *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 1976; M. Gratzl, H. Lu, T. Matsumoto, C. Yi y G. R. Bright, «Fine Chemical Manipulations of Microscopic Liquid Samples», *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 2751; H. Lu y M. Gratzl, «Optical Detection in Microscopic Domains», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 1569; K. Tohda, H. Lu, Y. Umezawa y M. Gratzl, «Optical Detection in Microscopic Domains: Monitoring Nonfluorescent Molecules with Fluorescence», *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 2070; E. Litborn, M. Stjernström y J. Roeraade, «Nanoliter Titration Based on Piezoelectric Drop-on-Demand Technology and Laser-Induced Fluorescence Detection», *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 4847.

11. C. Yi, D. Huang y M. Gratzl, «Complexometric Determination of Metal Ions by Microscopic Diffusional Titration», *Anal. Chem.*, **1996**, *68*, 1580; H. Xie y M. Gratzl, «Diffusional Titration of Metal Ions in Microliter Samples with Potentiometric Indication», *Anal. Chem.*, **1996**, *68*, 3665.

12. Instrucciones para purificar y usar patrones primarios se pueden encontrar en los siguientes libros: J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook* (New York: McGraw-Hill, 1995), p. 3.28 a 3.30; J. Bassett, R. C. Denney, G. H. Jeffery y J. Mendham, *Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, 4a ed. (Essex, GB: Longman, 1978), p. 296-306; I. M. Kolthoff y V. A. Stenger, *Volumetric Analysis*, vol. 2 (New York: Wiley-Interscience, 1947).

13. R. A. Butler y R. G. Bates, «Double Potassium Salt of Sulfosalicylic Acid in Acidmetry and pH Control», *Anal. Chem.*, **1976**, *48*, 1669.

14. El bórax, con el tiempo, se degrada a pentahidrato: R. Naumann, C. Alexander-Weber y F. G. K. Baucke, «Limited Stability of the pH Reference Material Sodium Tetraborate Decahydrate ("Borax")», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1994**, *350*, 119.

15. A. A. Smith, «Consumption of Base by Glassware», *J. Chem. Ed.*, **1986**, *63*, 85; G. Perera y R. H. Doremus, «Dissolution Rates of Commercial Soda-Lime and Pyrex Borosilicate Glasses», *J. Am. Ceramic Soc.*, **1991**, *74*, 1554.

16. J. S. Fritz, *Acid-Base Titrations in Nonaqueous Solvents* (Boston: Allyn & Bacon, 1973); J. Kucharsky y L. Safarik, *Titrations in Non-Aqueous Solvents* (New York: Elsevier, 1963); W. Huber, *Titrations in Nonaqueous Solvents* (New York: Academic Press, 1967); I. Gyenes, *Titration in Non-Aqueous Media* (Princeton, NJ: Van Nostrand, 1967).

17. R. de Levie, «A General Simulator for Acid-Base Titrations», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 987; R. de Levie, «Explicit Expressions of the General Form of the Titration Curve in Terms of Concentration», *J. Chem. Ed.*, **1993**, *70*, 209; R. de Levie, «General Expressions for Acid-Base Titrations of Arbitrary Mixtures», *Anal. Chem.*, **1996**, *68*, 585; R. de Levie, *Principles of Quantitative Chemical Analysis* (New York: McGraw-Hill, 1997).

18. P. Ballinger y F. A. Long, «Acid Ionization Constants of Alcohols», *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 795.

Capítulo 13

1. W. D. Bedsworth y D. L. Sedlak, «Sources and Environmental Fate of Strongly Complexed Nickel in Estuariane Waters», *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, *33*, 926.

2. D. T. Haworth, «Some Linguistic Details on Chelation», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 47.

3. J. J. R. Fraústo da Silva, «The Chelate Effect Redefined», *J. Chem. Ed.*, **1983**, *60*, 390; C.-S. Chung, «Entropy Effects in Chelation Reactions», *J. Chem. Ed.*, **1984**, *61*, 1062.

4. Para consultar referencias importantes sobre agentes quelantes de origen microbiano, ver Z. Hou, K. N. Raymond, B. O'Sullivan, T. W. Esker y T. Nishio, «Microbial Macrocyclic Dihydroxamate Chelating Agents», *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 6630.

5. N. F. Olivieri y G. M. Brittenham, «Iron-Chelating Therapy and the Treatment of Thalassemia», *Blood*, **1997**, *89*, 739.

6. D. R. Richardson y P. Ponka, «Development of Iron Chelators to Treat Iron Overload Disease», *Am. J. Hematol.*, **1998**, *58*, 299.

7. C. May, S. Rivella, J. Callegari, G. Heller, K. M. L. Gaensler, L. Luzzatto y M. Sadelain, «Therapeutic Haemoglobin Synthesis in β-Thalassaemic Mice Expressing Lentivirus-Encoded Human β-Globin», *Nature*, **2000**, *406*, 82.

8. El pK_1 se aplica a 25 °C, $\mu = 1{,}0$ M. Los otros valores que se muestran, se aplican a 20 °C, $\mu = 0{,}1$ M. [A. E. Martell y R. M. Smith, *Critical Stability Constants*, vol. 1 (New York: Plenum Press, 1974), p. 204.]

9. El H_4Y se puede secar a 140 °C durante 2 horas, y usarlo como patrón primario. Se lo puede disolver, añadiendo disolución de NaOH guardada en un recipiente de plástico. Las disoluciones de NaOH que se encuentran en recipientes de vidrio no se deben usar, porque contienen metales alcalinotérreos liberados del vidrio. El $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ reactivo de análisis contiene ~0,3 % de agua en exceso. Puede usarse en esta forma con una corrección adecuada por el exceso de agua, o bien secarse a la composición de $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ a 80 °C. [W. J. Blaedel y H. T. Knight, «Purification and Properties of Disodium Salt of Ethylenediaminetetraacetic Acid as a Primary Standard», *Anal. Chem.*, **1954**, *26*, 741.]

10. R. L. Barnett y V. A. Uchtman, «Crystal Structures of Ca(CaEDTA)$\cdot 7H_2O$ and NaCaNTA», *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 2674.

11. Una referencia definitiva sobre las curvas de valoración con EDTA es A. Ringbom, *Complexation in Analytical Chemistry* (New York: Wiley, 1963).

12. Para un tratamiento de los equilibrios metal-ligando con numerosos ejemplos, ver P. Letkeman, «Computer-Modeling of Metal Speciation in Human Blood Serum», *J. Chem. Ed.*, **1996**, *73*, 165; A. Rojas-Hernández, M. T. Ramírez, I. González y J. G. Ibañez, «Predominance-Zone Diagrams in Solution Chemistry», *J. Chem. Ed.*, **1995**, *72*, 1099, y A. Bianchi y E. García-España, «Use of Calculated Species Distribution Diagrams to Analyze Thermodynamic Selectivity», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 1727.

13. G. Schwarzenbach y H. Flaschka, *Complexometric Titrations*, traducción de H. M. N. H. Irving (Londres: Methuen, 1969); H. A. Flaschka, *EDTA Titrations* (New York: Pergamon Press, 1959), y C. N. Reilley, A. J. Barnard, Jr. y R. Puschel, a L. Meites (ed.), *Handbook of Analytical Chemistry* (New York: McGraw-Hill, 1963), p. 3-76 a 3-234; A. E. Martell y R. D. Hancock, *Metal Complexes in Aqueous Solution* (New York: Plenum Press, 1996).

14. M. E. Watanabe, «Phytoremediation on the Brink of Commercialization», *Environ. Sci. Technol.*, **1997**, *31*, 182A; K. G. Stanhope, S. D. Young, J. J. Hutchison y R. Kamath, «Use of Isotopic Dilution to Assess the Mobilization of Nonlabile Cd by Chelating Agents in Phytoremediation», *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, *34*, 4123; K. S. Betts, «Bioengineered Bacteria Show Promise in Mercury Removal», *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, *33*, 299A.

15. I. M. Yurist explica las valoraciones indirectas con EDTA de cationes monovalentes, M. M. Talmud y P. M. Zaitsev, «Complexometric Determination of Monovalent Metalls», *J. Anal. Chem. USSR.*, **1987**, *42*, 911.

16. El indicador ácido 2-[azo-(4-feniltioacético)]-1,8-dihidroxinaftalen-3,6-sulfónico elimina la interferencia de numerosos iones metálicos sin la necesidad de agentes enmascarantes. [D. P. S. Rathore, P. K. Bhargava, M. Kumar y R. K. Talra, «Indicators for the Titrimetric Determination of Ca and Total Ca + Mg with EDTA», *Anal. Chim. Acta*, **1993**, *281*, 173].

17. T. Darjaa, K. Yamada, N. Sato, T. Fujino y Y. Waseda, «Determination of Sulfur in Metal Sulfides by Bromine Water-CCl_4 Oxidative Dissolution and Modified EDTA Titration», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1998**, *361*, 442.

Capítulo 14

1. Para un tratamiento general de la electroquímica, ver A. Hamnett, C. H. Hamann y W. Vielstich, *Electrochemistry* (New York: Wiley, 1998); C. M. A. Brett y A. M. O. Brett, *Electrochemistry* (Oxford: Oxford University Press, 1993), y H. B. Oldham y J. C. Myland, *Fundamentals of Electrochemical Science* (San Diego, CA: Academic Press, 1993).

2. P. Krause y J. Manion, «A Novel Approach to Teaching Electrochemical Principles», *J. Chem. Ed.*, **1996**, *73*, 354.

3. L. P. Silverman y B. B. Bunn, «The World's Longest Human Salt Bridge», *J. Chem. Ed.*, **1992**, *69*, 309.

4. S. H. Szczepankiewicz, J. F. Bieron y M. Kozik, «The 'Golden Penny' Demonstration», *J. Chem. Ed.*, **1995**, *72*, 386; J. Robinson y W. Morris, «Brass: A Safer Version of an Old Favorite», *J. Chem. Ed.*, **1994**, *71*, 996.

5. H. Frieser, «Enhanced Latimer Potential Diagrams via Spreadsheets», *J. Chem. Ed.*, **1994**, *71*, 786.

6. A. Arévalo y G. Pastor, «Verification of the Nernst Equation and Determination of a Standard Electrode Potential», *J. Chem. Ed.*, **1985**, *62*, 882.

7. Para una demostración en clase usando una célula como sonda química, ver R. H. Anderson, «An Expanded Silver Ion Equilibria Demonstration: Including Use of the Nernst Equation and Calculation of Nine Equilibrium Constants», *J. Chem. Ed.*, **1993**, *70*, 940.

8. J. E. Walker, «ATP Synthesis by Rotary Catalysis (Nobel Lecture)», *Angew. Chem. Int. Ed.,* **1998**, *37*, 2309; P. D. Boyer, «Energy, Life and ATP (Nobel Lecture)», *Angew. Chem. Int. Ed.,* **1998**, *37*, 2297; W. S. Allison, «F_1-ATPase», *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 819.

9. M. Jacoby, «Taking Charge of the 21st Century», *Chem. Eng. News*, 3 agosto 1998, p. 37. Per a més informació sobre les últimes bateries, ver M. Freemantle, «Superbattery Has Longer Life», *Chem. Eng. News*, 16 agosto 1999, p. 4; M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr y P. Novák, «Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries», *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 725; M. J. Smith y C. A. Vincent, «Structure and Content of Some Primary Batteries», *J. Chem. Ed.*, **2001**, *78*, 519.

10. Para un problema avanzado basado en el diagrama de Latimer del bromo, ver T. Michalowski, «Calculation of pH and Potential *E* for Bromine Aqueous Solution», *J. Chem. Ed.*, **1994**, *71*, 560.

11. J. T. Stock, «Einar Biilmann (1873-1946): pH Determination Made Easy», *J. Chem. Ed.*, **1989**, *66*, 910.

12. La célula de este problema no daría un resultado exacto, a causa del potencial de unión en cada unión líquida (apartado 15.3). Una manera inteligente de tratar este problema es usando una célula sin uniones líquidas, como explica P. A. Rock, «Electrochemical Double Cells», *J. Chem. Ed.*, **1975**, *52*, 787.

Capítulo 15

1. D. T. Sawyer, A. Sobkowiak y J. L. Roberts, Jr. tratan aspectos prácticos para fabricar electrodos en *Electrochemistry for Chemists*, 2a ed. (New York: Wiley, 1995); E. P. Serjeant, *Potentiometry and Potentiometric Titrations* (New York: Wiley, 1984); G. A. East y M. A. del Valle, «Easy-to-Make Ag/AgCl Reference Electrode», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 97, y S. Yee y O.-K. Chang, «A Simple Junction for Reference Electrodes», *J. Chem. Ed.*, **1988**, *65*, 129.

2. Describe una demostración de potenciometría con un electrodo de plata (que también puede ser una práctica a microescala de química general). D. W. Brooks, D. Epp y H. B. Brooks, «Small-Scale Potentiometry and Silver One-Pot Reactions», *J. Chem. Ed.*, **1995**, *72*, A162.

3. Un procedimiento para preparar un electrodo selectivo de yoduro es la siguiente: sellar un alambre de plata (conectado a otro de cobre) a un tubo de vidrio con cemento epoxi, de forma que sobresalgan del tubo 10 mm del hilo de plata. Sumergir el alambre en HNO_3 8 M, lavar con agua, y sumergir durante 20 minutos en $HgCl_2$ 0,1 M. Este tratamiento activa la superficie depositando $HgCl_2$ y AgCl sobre la plata. Lavar el alambre con agua, sumergirlo en KI 0,1 M durante 24 horas en la oscuridad, y lavar de nuevo con agua. El resultado es una capa de AgI fuertemente adherida, que poco a poco se va introduciendo en el interior del hilo de plata. La respuesta al log $[I^-]$ es proporcional de 10^{-6} M hasta al menos 10^{-2} M. [D. Dobčnik, J. Stergulec y S. Gomišček, «Preparation of an Iodide Ion-Selective Electrode by Chemical Treatment of a Silver Wire», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1996**, *354*, 494.]

4. En I. R. Epstein y J. A. Pojman se pueden encontrar comentarios generales sobre reacciones oscilantes, *An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics: Oscillations, Waves, Patterns and Chaos* (New York: Oxford University Press, 1998); I. R. Epstein, K. Kustin, P. de Kepper y M. Orbán, *Scientific American*, marzo 1983, p. 112; I. R. Epstein, *Chem. Eng. News*, 30 marzo 1987, p. 24, y H. Degn, «Oscillating Chemical Reactions in Homogeneous Phase», *J. Chem. Ed.*, **1972**, *49*, 302.

5. Los mecanismos de reacciones oscilantes se comentan en O. Benini, R. Cervellati y P. Fetto, «The BZ Reaction: Experimental and Model Studies in the Physical Chemistry Laboratory», *J. Chem. Ed.*, **1996**, *73*, 865; R. J. Field y F. W. Schneider, «Oscillating Chemical Reactions and Nonlinear Dynamics», *J. Chem. Ed.*, **1989**, *66*, 195; R. M. Noyes, «Some Models of Chemical Oscillators», *J. Chem. Ed.*, **1989**, *66*, 190; P. Ruoff, M. Varga y E. Körös, «How Bromate Oscillators Are Controlled», *Acc. Chem. Res.*, **1988**, *21*, 326; M. M. C. Ferriera, W. C. Ferriera, Jr., A. C. S. Lino y M. E. G. Porto, «Uncovering Oscillations, Complexity and Chaos in Chemical Kinetics Using *Mathematica*», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 861; G. Schmitz, L. Kolar-Anić, S. Anić y Z. Čupić, «The Illustration of Multistability», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 1502.

6. Demostraciones y experimentos de reacciones oscilantes se pueden encontrar en: D. Kolb, «Overhead Projector Demonstrations», *J. Chem. Ed.*, **1988**, *65*, 1004; R. J. Field, «A Reaction Periodic in Time and Space», *J. Chem. Ed.*, **1972**, *49*, 308; J. N. Demas y D. Diemente, «An Oscillating Chemical Reaction with a Luminescent Indicator», *J. Chem. Ed.*, **1973**, *50*, 357; J. F. Lefelhocz, «The Color Blind Traffic Light», *J. Chem. Ed.*, **1972**, *49*, 312; P. Aroca, Jr. y

R. Aroca, «Chemical Oscillations: A Microcomputer-Controlled Experiment», *J. Chem. Ed.*, **1987**, *64*, 1017: J. Amrehn, P. Resch y F. W. Schneider, «Oscillating Chemiluminescence with Luminol in the Continuous Flow Stirred Tank Reactor», *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*, 3318; D. Avnir, «Chemically Induced Pulsations of Interfaces: The Mercury Beating Heart», *J. Chem. Ed.*, **1989**, *66*, 211; K. Yoshikawa, S. Nakata, M. Yamanaka y T. Waki, «Amusement with a Salt-Water Oscillator», *J. Chem. Ed.*, **1989**, *66*, 205; L. J. Soltzberg, M. M. Boucher, D. M. Crane y S. S. Pazar, «Far from Equilibrium—The Flashback Oscillator», *J. Chem. Ed.*, **1987**, *64*, 1043; S. M. Kaushik, Z. Yuan y R. M. Noyes, «A Simple Demonstration of a Gas Evolution Oscillator», *J. Chem. Ed.*, **1986**, *63*, 76; R. F. Melka, G. Olsen, L. Beavers y J. A. Draeger, «The Kinetics of Oscillating Reactions», *J. Chem. Ed.*, **1992**, *69*, 596; J. M. Merino, «A Simple, Continuous-Flow Stirred-Tank Reactor for the Demonstration and Investigation of Oscillating Reactions», *J. Chem. Ed.*, **1992**, *69*, 754.

7. Un sistema para ajustar el voltaje se explica en T. Kappes y P. C. Hauser, «A Simple Supplementary Offset Device for Data Acquisition Systems», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 1429.

8. Este mismo experimento puede servir de electrodo de ion Br^-, porque la concentración $[Br^-]$ también oscila. Podría ser interesante un registro simultáneo de $[Ce^{3+}]$ / $[Ce^{4+}]$ y $[Br^-]$. Una reacción en la que el $[I^-]$ oscila en más de 4 órdenes de magnitud es la describe T. S. Briggs ì W. C. Rauscher, «An Oscillating Iodine Clock», *J. Chem. Ed.*, **1973**, *50*, 496. $[I^-]$ podría ser detectado con un electrodo de Ag/AgI en una demostración de clase.

9. E. Bakker, P. Bühlmann y E. Pretsch, «Carrier-Based Ion- Selective Electrodes and Bulk Optodes», *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 3083.

10. Los electrodos $Ir | IrO_2$ (que están comercializados por Cypress Systems, Lawrence, KS) pueden medir el pH en medios agresivos o espacios microscópicos donde un electrodo de vidrio no se puede usar. [D. O. Wipf, F. Ge, T. W. Spaine y J. E. Baur, «Microscopic Measurement of pH with IrO_2 Microelectrodes», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 4921; S. A. M. Marzouk, S. Ufer, R. P. Buck, T. A. Johnson, L. A. Dunlap y W. E. Cascio, «Electrodeposited IrO_2 pH Electrode for Measurement of Extracellular Myocardial Acidosis During Acute Ischemia», *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 5054]. Un electrode de ZrO_2 puede medir el pH hasta 300 °C [L. W. Niedrach, «Electrodes for Potential Measurements in Aqueous Systems at High Temperatures and Pressures», *Angew. Chem.*, **1987**, *26*, 161]. Una barra de grafito procedente de una pila seca también es sensible al pH [P. Riyazuddin y D. Devika, «Potentiometric Acid-Base Titrations with Activated Graphite Electrodes», *J. Chem. Ed.*, **1997**, *74*, 1198].

11. Se ha demostrado que un alambre de cobre unido a la superficie interior de un electrodo de vidrio mediante pasta de plata puede funcionar igual de bien que un electrodo de referencia acuoso $Ag | AgCl$. Este electrodo completamente sólido de pH no tiene solución interna. [K. L. Cheng y N. Ashraf, «A Simple Solid-State pH Glass Electrode», *Talanta*, **1990**, *37*, 659].

12. Se pueden consultar patrones de pH en R. G. Bates, «Standarization of Acidity Measurements», *Anal. Chem.*, **1968** (núm. 6), *40*, 28A; R. G. Bates, *Determination of pH* (New York: Wiley, 1984); H. Galster, *pH Measurement* (New York: VCH, 1991), y H. B. Kristensen, A. Salomon y G. Kokholm, «International pH Scales and Certification of pH», *Anal. Chem.*, **1991**, *63*, 885A.

13. Cuando se calibra un electrodo de pH con un patrón estándar, hacemos uso de la definición operacional de pH:

$$\mathrm{pH}_{\text{desconocida}} - \mathrm{pH}_{\text{patrón}} = -\frac{E_{\text{desconocida}} - E_{\text{patrón}}}{(RT/F)\ \ln 10}$$

donde $E_{\text{desconocida}} - E_{\text{patrón}}$ es la diferencia de medidas de voltaje cuando se sumergen los electrodos en la muestra desconocida o en el patrón. R es la constante de gases, T es la temperatura, y F es la constante de Faraday. Esta definición operacional se deduce directamente de la ecuación 15.3, y supone que el electrodo tiene un comportamiento ideal nernstiano. Un procedimiento más exacto es calibrar con dos patrones, designados S_1 y S_2, cuyos pH encuadren el de la muestra desconocida. En este caso, la definición operacional de pH de la muestra desconocida es

$$\frac{\mathrm{pH}_{\text{desconocida}} - \mathrm{pH}_{S1}}{\mathrm{pH}_{S2} - \mathrm{pH}_{S1}} = \frac{E_{\text{desconocida}} - E_{S1}}{E_{S2} - E_{S1}}$$

Usando dos tampones se corrige la respuesta no ideal de los electrodos reales.

14. E. Vitz y T. A. Betts propone circuitos para construir pHmetros baratos, «LIMSport (V): pH Data Acquisition: An Inexpensive Probe and Calibration Software», *J. Chem. Ed.*, **1994**, *71*, 412; D. L. Harris y D. C. Harris, «A Low-Cost pH Meter for the Classroom», *J. Chem. Ed.*, **1992**, *69*, 563; M. R. Paris, D. J. Aymes, R. Poupon y R. Gavasso, «Development of a New Design for Multipurpose Meter: 'Calo-pH Meter'», *J. Chem. Ed.*, **1990**, *67*, 507; M. S. Caceci, «An Inexpensive, Very High Impedance Digital Voltmeter for Selective Electrodes», *J. Chem. Ed.*, **1984**, *61*, 935, y B. D. Warner, G. Boehme y K. H. Pool, «The Construction of Inexpensive Digital pH Meters», *J. Chem. Ed.*, **1982**, *59*, 65.

15. J. A. Lynch, V. C. Bowersox y J. W. Grimm, «Acid Rain Reduced in Eastern United States», *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, *34*, 940.

16. W. F. Koch, G. Marinenko y R. C. Paule, «An Interlaboratory Test of pH Measurements in Rainwater», *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **1986**, *91*, 23.

17. Existe un electrodo comercial que minimiza los potenciales de unión inducidos por variaciones de la fuerza iónica. La unión, libre de difusión, de este electrodo es un tubo capilar de teflón, que contiene un electrolito que se renueva periódicamente mediante una jeringa. [A. Kopelove, S. Franklin y G. M. Miller, «Low Ionic Strength pH Measurement», *Am. Lab.*, junio 1989, p. 40].

18. El electrodo de referencia de un electrodo combinado de Ross es $Pt | I_2, I^-$. Se dice que este electrodo da mejor precisión y exactitud que los electrodos de pH convencionales. [R. C. Metcalf, *Analyst*, **1987**, *112*, 1573].

19. Para la historia de los electrodos selectivos de iones, ver:M. S. Frant, «Where Did Ion Selective Electrodes Come From?» *J. Chem. Ed.*, **1997**, *74*, 159; J. Ruzicka, «The Seventies—Golden Age for Ion Selective Electrodes», *J. Chem. Ed.*, **1997**, *74*, 167; T. S. Light, «Industrial Use and Applications of Ion Selective Electrodes», *J. Chem. Ed.*, **1997**, *74*, 171; C. C. Young, «Evolution of Blood Chemistry Analyzers Based on Ion Selective Electrodes», *J. Chem. Ed.*, **1997**, *74*, 177; R. P. Buck y E. Lindner, «Tracing the History of Selective Ion Sensors», *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 88A.

20. E. Lindner y R. P. Buck, «Microfabricated Potentiometric Electrodes and Their In Vivo Applications», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 336A.

21. La ecuación de Nicolsky-Eisenmann (ecuación 15.6) se predijo para cargas iguales del ion primario (A) y el interferente (X) [E. Bakker,

R. Meruva, E. Pretsch y M. Meyerhoff, «Selectivity of Polymer Membrane-Based Ion-Selective Electrodes», *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, Procedimientos para medir coeficientes de selectividad de iones de diferente carga, y comentarios de errores sutiles, se pueden encontrar en E. Bakker, E. Pretsch y P. Bühlmann, *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 1127, y K. Ren, «Selectivity Problems of Membrane Ion-Selective Electrodes», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1999**, *365*, 389.

22. G. Rum, W.-Y. Lee y J. Gardea-Torresday, «Application of U.S. EPA-Approved Method for Fluoride Detection in Drinking Water», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 1604.

23. A. Palanivel y P. Riyazuddin, «Fabrication of an Inexpensive Ion-Selective Electrode», *J. Chem. Ed.*, **1984**, *61*, 920 y W. S. Selig, «Potentiometric Titrations Using Pencil and Graphite Sensors», *J. Chem. Ed.*, **1984**, *61*, 80. Se pueden valorar muchos aniones inorgánicos, como haluros de amonio cuaternario, usando electrodos indicadores construidos en el laboratorio. W. S. Selig, «Quaternary Ammonium Halides: Versatile Reagents for Precipitation Titrations», *J. Chem. Ed.*, **1987**, *64*, 141.

24. R. E. Gyurcsányi, E. Pergel, R. Nagy, I. Kapui, B. T. T. Lan, K. Tóth, I. Bitter y E. Lindner, «Direct Evidence for Ionic Fluxes Across Ion-Selective Membranes», *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 2104.

25. La teoría de la respuesta de un electrodo sensibilizado para CO_2, y una práctica para estudiantes se describe en S. Kocmur, E. Cortón, L. Haim, G. Locascio y L. Galagosky, «CO_2—Potentiometric Determination and Electrode Construction, a Hands-on Approach», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 1253.

26. Para prácticas con electrodos basados en enzimas, ver T. E. Mifflin, K. M. Andriano y W. B. Robbins, «Determination of Penicillin Using an Immobilized Enzyme Electrode», *J. Chem. Ed.*, **1984**, *61*, 638, y T. L. Riechel, «A Gas-Sensor-Based Urea Enzyme Electrode», *J. Chem. Ed.*, **1984**, *61*, 640. Ver también J. D. Czaban, «Electrochemical Sensors in Clinical Chemistry», *Anal. Chem.*, **1985**, *57*, 345A.

27. Un diseño completamente diferente de electrodo de CO_2 es el propuesto por J. H. Shin, J. S. Lee, S. H. Choi, D. K. Lee, H. Nam y G. S. Cha, «A Planar pCO_2 Sensor with Enhanced Electrochemical Properties», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 4468.

28. La resistividad, ρ, mide la facilidad con que una sustancia retarda el flujo de corriente eléctrica cuando se aplica un campo eléctrico. $J = E/\rho$, donde J es la densidad de corriente (corriente que pasa a través de unidad de sección del material, A/m^2) y E es el campo eléctrico (V/m). Las unidades de la resistividad son V·m/A o W·m, porque $\Omega = V/A$, donde Ω = Ohmios. Los conductores tienen resistividades próximas a $10^{-8}\ \Omega \cdot m$. Los semiconductores tienen resistividades entre 10^{-4} y $10^{7}\ \Omega \cdot m$, y los aislantes tienen resistividades de 10^{12} a $10^{20}\ \Omega \cdot m$. El inverso de resistividad es la conductividad. La resistividad no depende de las dimensiones del material. La resistencia, R, se relaciona con la resistividad mediante la ecuación $R = \rho l/A$, donde l es la longitud, y A es el área de la sección transversal de la sustancia conductora.

29. C. Jiménez, I. Marqués y J. Bartrolí, «Continuous-Flow Systems for On-Line Water Monitoring Using Back-Side Contact ISFET-Based Sensors», *Anal. Chem.*, **1996**, *68*, 3801.

30. J. H. Shin, H. J. Lee, C. Y. Kim, B. K. Oh, K. L. Rho, H. Nam y G. S. Cha, «ISFET-Based Differential pCO_2 Sensors Employing a Low-Resistance Gas-Permeable Membrane», *Anal. Chem.*, **1996**, *68*, 3166.

31. A. M. Nyamsi Hendji, N. Jaffrezic-Renault, C. Martelet, P. Clechet, A. A. Shul'ga, V. I. Strikha, L. I. Netchiporuk, A. P. Soldatkin y W. B. Wlodarski, «Sensitive Detection of Pesticides Using Differential ISFET-Based System with Immobilized Cholinesterases», *Anal. Chim. Acta*, **1993**, *281*, 3.

32. M. Lahav, A. B. Kharitonov, O. Katz, T. Kunitake y I. Willner, «Tailored Chemosensors for Chloroaromatic Acids Using Molecular Imprinted TiO_2 Thin Films on Ion-Sensitive Field-Effect Transistor», *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 720.

33. A. B. Kharitonov, A. N. Shipway y I. Willner, «An Au Nanoparticle/Bisbipyridinium Cyclophane-Functionalized Ion-Sensitive Field-Effect Transistor for the Sensing of Adrenaline», *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 5441.

34. D. C. Jackman, «A Recipe for the Preparation of a pH 7.00 Calibration Buffer», *J. Chem. Ed.*, **1993**, *70*, 853.

Capítulo 16

1. K. S. Betts, «Novel Barrier Remediates Chlorinated Solvents», *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, *32*, 495A; T. Astrup, S. L. S. Stipp y T. H. Christensen, «Immobilization of Chromate from Coal Fly Ash Leachate Using an Attenuating Barrier Containing Zero-Valent Iron», *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, *34*, 4163; V. Sharma, W. Rivera, V. N. Joshi, F. J. Millero y D. O'Connor, «Ferrate(VI) Oxidation of Thiourea», *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, *33*, 2645.

2. Fuentes de información sobre valoraciones redox: J. Bassett, R. C. Denney, G. H. Jeffery y J. Mendham, *Vogel's Textbook of Inorganic Analysis*, 4a ed. (Essex, GB: Longman, 1978); H. A. Laitinen y W. E. Harris, *Chemical Analysis*, 2a ed. (New York: McGraw-Hill, 1975); I. M. Kolthoff, R. Belcher, V. A. Stenger y G. Matsuyama, *Volumetric Analysis*, vol. 3 (New York: Wiley, 1957); A. Berka, J. Vulterin y J. Zkka, *Newer Redox Titrants*, H. Weisz, trad. (Oxford: Pergamon Press, 1965).

3. Las ecuaciones 16.9 y 16.10 son análogas a la ecuación de Henderson-Hasselbalch de tampones. Antes del punto de equivalencia, la valoración redox está tamponada a un potencial próximo a E_+ = potencial formal del par $Fe^{3+} \mid Fe^{2+}$, por la presencia de Fe^{3+} y Fe^{2+}. Después del punto de equivalencia, la reacción está tamponada al potencial próximo a E_+ = potencial formal del par $Ce^{4+} \mid Ce^{3+}$. [R. de Levie, «Redox Buffer Strength», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 574.]

4. T. J. MacDonald, B. J. Barker y J. A. Caruso, «Computer Evaluation of Titrations by Gran's Method», *J. Chem. Ed.*, **1972**, *49*, 200.

5. M. da Conceição Silva Barreto, L. de Lucena Medieros y P. C. de Holanda Furtado, «Indirect Potentiometric Titration of Fe(III) with Ce(IV) by Gran's Method», *J. Chem. Ed.*, **2001**, *78*, 91.

6. R. D. Hancock y B. J. Tarbet, «The Other Double Helix—The Fascinating Chemistry of Starch», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 988.

7. J. H. Margeson, J. C. Suggs y M. R. Midgett, «Reduction of Nitrate to Nitrite with Cadmium», *Anal. Chem.*, **1980**, *52*, 1955.

8. Para una revisión de analizadores de carbono, en pequeños grupos, ver E. T. Urbansky, «Total Organic Carbon Analyzers as Tools for Measuring Carbonaceous Matter in Natural Waters», *J. Environ. Monit.*, **2001**, *3*, 102. Para referencias generales sobre medio ambiente, ver M. Radojevic y V. N. Bashkin, *Practical Environmental Analysis* (Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1999), y D. Pérez-Bendito y S. Rubio, *Environmental Analytical Chemistry* (Amsterdam: Elsevier, 1998).

9. J. A. Herrara-Melián, J. M. Doña-Rodríguez, E. Tello Rendón, A. Soler Vila, M. Brunet Quetglas, A. Alvera-Azcárate y L. Pascual Pariente, «Solar Photocatalytic Destruction of *p*-Nitrophenol: A Pedagogical Use of Lab Wastes», *J. Chem. Ed.*, **2001**, *78*, 775; J. C. Yu y L. Y. L. Chan, «Photocatalytic Degradation of a Gaseous Organic Pollutant», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 750.

10. Los electrones de un par electrón-hueco también son útiles para hacer química: L. D. LAU, R. RODRÍGUEZ, S. HENRY, D. MANUEL y L. SCHWENDIMAN, «Photoreduction of Mercuric Salt Solutions at High pH», *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, *32*, 670.

11. S. HORIKOSHI, N. SERPONE, Y. HISAMATSU y H. HIDAKA, «Photocatalyzed Degradation of Polymers in Aqueous Semiconductor Suspensions», *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, *32*, 4010.

12. Los procedimientos para determinar BOD y COD se describen en *Standard Methods for the Examination of Wastewater*, 20a ed. (Washington, DC: American Public Health Association, 1998), que es la referencia estándar para análisis de agua.

13. A. DOWNARD, «Taking the O out of BOD», *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 790A.

14. W. GOTTARDI, «Redox-Potentiometric/Titrimetric Analysis of Aqueous Iodine Solutions», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1998**, *362*, 263.

15. S. C. PETROVIC y G. M. BODNER, «An Alternative to Halogenated Solvents for Halogen/Halide Extractions», *J. Chem. Ed.*, **1991**, *68*, 509.

16. G. L. HATCH, «Effect of Temperature on the Starch-Iodine Spectrophotometric Calibration Line», *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 2002.

17. Y. XIE, M. R. MCDONALD y D. W. MARGERUM, «Mechanism of the Reaction Between Iodate and Iodide Ions in Acid Solutions», *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 3938.

18. Se puede preparar $Na_2S_2O_3$ anhidro calentando a reflujo 21 g de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ con 100 mL de metanol durante 20 minutos. A continuación se filtra la sal anhidra, se lava con 20 mL de metanol y se seca a 70 °C durante 20 minutos. [A. A. WOOLF, «Anhydrous Sodium Thiosulfate as a Primary Iodometric Standard», *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 2134.]

19. R. J. CAVA, «Oxide Superconductors», *J. Am. Ceram. Soc.*, **2000**, *83*, 5.

20. D. C. HARRIS, M. E. HILLS y T. A. HEWSTON, «Preparation, Iodometric Analysis, and Classroom Demonstration of Superconductivity in $YBa_2Cu_3O_{8-x}$», *J. Chem. Ed.*, **1987**, *64*, 847; D. C. HARRIS, «Oxidation State Chemical Analysis», a T. A. VANDERAH, ed., *Chemistry of Superconductor Materials* (Park Ridge, NJ: Noyes, 1992); B. D. FAHLMAN, «Superconductor Synthesis—An Improvement», *J. Chem. Ed.*, **2001**, *78*, 1182. Los equipos de demostración de superconductores se pueden adquirir mediante diversas empresas, entre ellas Sargent-Welch, 7400 N. Linder Ave., Skokie, IL 60077-1026 EUA.

21. Experimentos hechos con un superconductor enriquecido con ^{18}O demuestran que el O_2 desprendido en la reacción 1 procede del sólido, no del disolvente. [M. W. SHAFER, R. A. DE GROOT, M. M. PLECHATY, G. J. SCILLA, B. L. OLSON y E. I. COOPER, «Evolution and Chemical State of Oxygen upon Acid Dissolution of $YBa_2Cu_3O_{6,98}$», *Mater. Res. Bull.*, **1989**, *24*, 687; P. SALVADOR, E. FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, J. A. GARCÍA DOMÍNGUEZ, J. AMDOR, C. CASCALES y I. RASINES, «Spontaneous O_2 Release from $SmSmBa_2Cu_3O_{7-x}$ High T_c Superconductor in Contact with Water», *Solid State Commun.*, **1989**, *70*, 71].

22. Un procedimiento yodométrico más sensible y elegante es el descrito por E. H. APPELMAN, L. R. MORSS, A. M. KINI, U. GEISER, A. UMEZAWA, G. W. CRABTREE y K. D. CARLSON, «Oxygen Content of Superconducting Perovskites $La_{2-x}Sr_xCuO_y$ and $YBa_2Cu_3O_y$», *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 3237. Este método puede modificarse añadiendo Br_2 estándar para analizar superconductores con oxígeno en el intervalo de pH 6,0-6,5, en los que existe formalmente Cu^+ y Cu^{2+}. Se recomienda usar electrodos en lugar de almidón para hallar el punto final en valoraciones yodométricas de superconductores. [P. PHINYOCHEEP y I. M. TANG, «Determination of the Hole Concentration (Copper Valency) in the High Tc Superconductors», *J. Chem. Ed.*, **1994**, *71*, A115].

23. C. L. COPPER y E. KOUBEK, «Analysis of an Oxygen Bleach», *J. Chem. Ed.*, **2001**, *78*, 652.

24. M. T. GARRETT, JR. y J. F. STEHLIK, «Classical Analysis», *Anal. Chem.*, **1992**, *64*, 310A.

25. K. PEITOLA, K. FUJINAMI, M. KARPPINEN, H. YAMAUCHI y L. NIINISTRÖ, «Stoichiometry and Copper Valence in the $Ba_{1-y}CuO_{2+\delta}$ System», *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 465.

26. M. KARPPINEN, A. FUKUOKA, J. WANG, S. TAKANO, M. WAKATA, T. IKEMACHI y H. YAMAUCHI, «Valence Studies on Various Superconducting Bismuth and Lead Cuprates and Related Materials», *Physica*, **1993**, *C208*, 130.

27. El oxígeno liberado en la reacción 4 de este problema puede ser que proceda del superconductor, no del agua utilizada como disolvente. En cualquier caso, el BiO_3^- reacciona con Fe^{2+}, pero no con Cu^{3+}, cuando la muestra se disuelve en ácido.

Capítulo 17

1. T. R. I. CATALDI, C. CAMPA y G. E. DE BENEDETTO, «Carbohydrate Analysis by High-Performance Anion-Exchange Chromatography with Pulsed Amperometric Detection», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **2000**, *368*, 739.

2. A. J. BARD y L. R. FAULKNER, *Electrochemical Methods and Applications*, 2a ed. (New York: Wiley, 2001); J. WANG, *Analytical Electrochemistry*, 2a ed. (New York: Wiley, 2000).

3. W. E. HAUPIN, «Electrochemistry of the Hall-Heroult Process for Aluminum Smelting», *J. Chem. Ed.*, **1983**, *60*, 279; N. C. CRAIG, «Charles Martin Hall—The Young Man, His Mentor and His Metal», *J. Chem. Ed.*, **1986**, *63*, 557.

4. E. C. GILBERT, a H. N. Alyea y F. B. Dutton (ed.), *Tested Demonstrations in Chemistry* (Easton, PA: Journal of Chemical Education, 1965), p. 145.

5. J. O'M. BOCKRIS, «Overpotential: A Lacuna in Scientific Knowledge», *J. Chem. Ed.*, **1971**, *48*, 352.

6. Para ejercicios prácticos de culombimetría, circuitos de generadores y electrodos detectores, ver A. LÖTZ, «A Variety of Electrochemical Methods in a Coulometric Titration Experiment», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 775.

7. D. N. CRAIG, J. I. HOFFMAN, C. A. LAW y W. J. HAMER, «Determination of the Value of the Faraday with a Silver-Perchloric Acid Coulometer», *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **1960**, *64A*, 381; H. DIEHL, «High-Precision Coulometry and the Value of the Faraday», *Anal. Chem.*, **1979**, *51*, 318A.

8. J. GREYSON y S. ZELLER, «Analytical Coulometry in Monier-Williams Sulfite-in-Food Determinations», *Am. Lab.*, juliol 1987, p. 44; D. T. PIERCE, M. S. APPLEBEE, C. LACHER y J. BESSIE, «Low Parts per Billion Determination of Sulfide by Coulometric Argentometry», *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, *32*, 1734.

9. Un ejemplo de la aplicación de $q = \int I\,dt$ y un comentario interesante de química de superficies de un electrodo de platino se puede encontrar en J. M. D. RODRÍGUEZ, J. A. H. MELIÁN y J. P. PEÑA, «Determination of the Real Surface Area of Pt Electrodes by Hydrogen Adsorption Using Cyclic Voltammetry», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 1195.

10. A. MULCHANDANI y O. A. SADIK, ed., *Chemical and Biological Sensors for Environmental Monitoring Biosensors* (Washington, DC: American Chemical Society, 2000); D. DIAMOND, ed., *Principles of Chemical and Biological Sensors* (New York: Wiley, 1998); A. CUNNINGHAM, *Introduction to Bioanalytical Sensors* (New York: Wiley, 1998); G. RAMSAY, *Commercial Biosensors: Applications to Clinical, Bioprocess and Environmental Samples* (New York: Wiley, 1998); K. R. ROGERS y A. MULCHANDANI, ed., *Affinity Biosensors, Techniques and Protocols* (Totowa, NJ: Humana Press, 1998); M. ÁLVAREZ-ICAZA y U. BILITEWSKI, «Mass Production of Biosensors», *Anal. Chem.*, **1993**, *65*, 525A; E. PALAČEK y M. FOJTA, «Detecting DNA Hybridization and Damage», *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 75A.

11. E. MAGNER, «Trends in Electrochemical Biosensors», *Analyst*, **1998**, *123*, 1967; J. WANG y C. MACCA, «Use of Blood-Glucose Test Strips for Introducing Enzyme Electrodes and Modern Biosensors», *J. Chem. Ed.*, **1996**, *73*, 797; P. L. EDMISTON y T. R. WILLIAMS, «An Analytical Laboratory Experiment in Error Analysis: Repeated Determination of Glucose Using Commercial Glucometers», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 377; J. J. GOODING, W. YANG y M. SITUMORANG, «Bioanalytical Experiments for the Undergraduate Laboratory: Monitoring Glucose in Sports Drinks», *J. Chem. Ed.*, **2001**, *78*, 788.

12. J. I. GARDIAZÁBAL y R. SCHREBLER, «An Inexpensive Electrode and Cell for Measurement of Oxygen Uptake in Chemical and Biochemical Systems», *J. Chem. Ed.*, **1983**, *60*, 677.

13. D. PARKER, «Sensors for Monitoring Blood Gases in Intensive Care», *J. Phys. E Sci. Instrum.*, **1987**, *20*, 1103; M. H. SCHOENFISCH, K. A. MOWERY, M. V. RADER, N. BALIGA, J. A. WAHR y M. E. MEYERHOFF, «Improving the Thromboresistivity of Chemical Sensors via Nitric Oxide Release», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 1119; N. WISNIEWSKI, F. MOUSSY y W. M. REICHERT, «Characterization of Implantable Biosensor Membrane Fouling», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **2000**, 366, 611.

14. S.-K. JUNG, W. GORSKI, C. A. ASPINWALL, L. M. KAURI y R. T. KENNEDY, «Oxygen Microsensor and Its Application to Single Cells and Mouse Pancreatic Islets», *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 3642.

15. T. SCHOBER y J. FRIEDRICH, «Laboratory Application and Demonstration of Automotive Oxygen Sensors», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 1697. Cuando *se aplica* una corriente al electrodo de oxígeno de Y_2O_3 dopado con ZrO_2, el electrodo se convierte en un *generador* de O_2, y ha sido usado para la valoración oxidativa de microgramos de carbono a 600 °C en muestras de 15 mg de materiales cerámicos [K. HIRAKATA, W. E. RHINE y M. J. CIMA, «Carbon Determination in Small Amounts of Ceramic Powder by Coulombic Titration», *J. Am. Ceram. Soc.*, **1995**, *78*, 2834.] El material del electrodo sólido se puede usar para la filtración de O_2, generación de O_2 y eliminación de O_2. [S. P. S. BADWAL y F. T. CIACHHI, «Ceramic Membrane Technologies for Oxygen Separation», *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, 993.]

16. C. L. HONEYBOURNE, «Organic Vapor Sensors for Food Quality Assessment», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 338; S. PERKINS, «Eau Brother! Electronic Noses Provide a New Sense of the Future», *Science News*, **2000**, *157*, 125; E. ZUBRITSKY, «E-Noses Keep an Eye on the Future», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 421A; D. J. STRIKE, M. G. H. MEIJERINK y M. KOUDELKA-HEP, «Electronic Noses—A Mini-Review», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1999**, *364*, 499.

17. J. NIKOLIC, E. EXPÓSITO, J. INIESTA, J. GONZÁLEZ-GARCÍA y V. MONTIEL, «Theoretical Concepts and Applications of a Rotating Disk Electrode», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 1191.

18. J. LAGRANGE y P. LAGRANGE, «Voltammetric Method for the Determination of H_2O_2 in Rainwater», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1991**, *339*, 452.

19. A. J. BARD y C. G. ZOSKI, «Voltammetry Retrospective», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 346A.

20. Para información biográfica sobre Heyrovskk, ver L. R. SHERMAN, «Jaroslov Heyrovskk (1890-1967)», *Chem. Br.*, **1990**, *26*, 1165; y J. KORYTA, «Jaroslov Heyrovskk and Polarography», *Electrochim. Acta*, **1991**, *36*, 221.

21. Para eliminar derrames de mercurio, hay que juntar lo mejor posible las gotas con un trozo de cartulina. A continuación, mediante un aspirador se pasa el mercurio a un recipiente provisto de filtro. Una pipeta Pasteur desechable unida a una conducción constituye un buen limpiador de vacío. Para eliminar el mercurio que pueda quedar, se espolvorea polvo de Zn sobre la superficie afectada, y se humedece el polvo con H_2SO_4(aq) al 5 % p formando una pasta. El Hg se disuelve en el Zn. Después de restregar el área contaminada con esa pasta, utilizando una esponja o un cepillo, se deja secar, y se barre bien. Se desechan los restos a un depósito de residuos contaminados con Hg. Este procedimiento es mejor que espolvorear azufre sobre el Hg derramado. El azufre cubre el Hg, pero no reacciona con toda la masa de las gotitas. [D. N. EASTON, «Management and Control of Hg Exposure», *Am. Lab.*, juliol 1988, p. 66].

22. El diamante depositado en forma vapor y dopado con boro es un electrodo de carbono excepcionalmente inerte, con una ventana muy amplia de potencial, y muy pequeña corriente voltamétrica de fondo. Ver J. XU, M. C. GRANGER, Q. CHEN, J. W. STROJEK, T. E. LISTER y G. M. SWAIN, «Boron-Doped Diamond Thin-Film Electrodes», *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 591A; M. C. GRANGER, M. WITEK, J. XU, J. WANG, M. HUPERT, A. HANKS, M. D. KOPPANG, J. E. BUTLER, G. LUCAZEAU, M. MERMOUX, J. W. STROJEK y G. M. SWAIN, «Standard Electrochemical Behavior of High-Quality, Boron-Doped Polycrystalline Diamond Thin-Film Electrodes», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 3793; B. V. SARADA, T. N. RAO, D. A. TRYK y A. FUJISHIMA, «Electrochemical Oxidation of Histamine and Serotonin at Highly Boron-Doped Diamond Electrodes», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 1632.

23. N. L. WEINBERG, «Electrosynthesis Technology», *J. Chem. Ed.*, **1983**, *60*, 268.

24. Para eliminar restos de oxígeno de una corriente de nitrógeno en polarografía, se burbujea el gas a través de dos columnas sucesivas líquidas. La primera elimina O_2 por reacción con V^{2+}, y la segunda satura la corriente gaseosa a la misma presión de vapor que hay en la celda de polarografía. La segunda columna simplemente contiene la misma disolución de electrolito soporte que se usa en polarografía. La mezcla reactiva de la primera columna se prepara hirviendo en 25 mL de HCl 12 M 2 g de NH_4VO_3 (metavanadato amónico), y reduciendo el vanadio a V^{2+} con amalgama de Zn. (La amalgama se prepara cubriendo granalla de cinc con una disolución de $HgCl_2$ al 2% p, y agitando durante 10 minutos para reducir el Hg^{2+} a Hg, que recubre al Zn. Se decanta el líquido y la amalgama brillante se lava tres veces con agua por decantación. La amalgamación aumenta el sobrepotencial de reducción de H^+ en la superficie del cinc, de manera que el cinc no se gasta por reacción con el ácido.) La disolución de vanadio oxidado, que es verde o azul, se vuelve violeta al reducirse. Cuando el color violeta se debilita con el uso, se puede regenerar añadiendo más amalgama o HCl. Se pueden usar dos tubos de burbujeo con V^{2+} en serie (además del tercero con el electrolito soporte). Cuando el V^{2+} se agota en el primer tubo, continúa siendo efectivo el segundo.

25. J. G. OSTERYOUNG y R. A. OSTERYOUNG, «Square Wave Voltammetry», *Anal. Chem.*, **1985**, *57*, 101A; J. G. OSTERYOUNG, «Voltammetry for the Future», *Acc. Chem. Res.*, **1993**, *26*, 77; J. OSTERYOUNG y J. J. O'DEA, *Electroanal. Chem.*, **1986**, *14*, 209.

26. J. WANG, *Stripping Analysis: Principles, Instrumentation and Applications* (Deerfield Beach, FL: VCH Publishers, 1984); KH. Z. BRAININA, N. A. MALAKHOVA y N. YU. STOJKO, «Stripping Voltammetry in Environmental and Food Analysis», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **2000**, *368*, 307.

27. J. WANG, B. TIAN y K. R. ROGERS, «Thick-Film Electrochemical Immunosensor Based on Stripping Potentiometric Detection of a Metal Ion Label», *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 1682.

28. R. FEENEY y S. P. KOUNAVES, «On-Site Analysis of Arsenic in Groundwater Using a Microfabricated Gold Ultramicroelectrode Array», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 2222.

29. G. A. MABBOTT, «An Introduction to Cyclic Voltammetry», *J. Chem. Ed.*, **1983**, *60*, 697; P. T. KISSINGER y W. R. HEINEMAN, «Cyclic Voltammetry», *J. Chem. Ed.*, **1983**, *60*, 702; D. H. EVANS, K. M. O'CONNELL, R. A. PETERSEN y M. J. KELLY, «Cyclic Voltammetry», *J. Chem. Ed.*, **1983**, *60*, 290; H. E. TOMA, K. ARAKI y S. DOVIDAUSKAS, «Cyclic Voltammetry Experiment Illustrating Redox Potentials, Equilibrium Constants and Substitution Reactions in Coordination Chemistry», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 1351; M. M. WALCZAK, D. A. DRYER, D. D. JACOBSON, M. G. FOSS y N. T. FLYNN, *J. Chem. Ed.*, **1997**, *74*, 1195; M. SITUMORANG, M. T. B. LEE, K. WITZEMAN y W. R. HEINEMAN, «Liquid Chromatography with Electrochemical Detection», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 1035; H. H. THORP, «Electrochemistry of Proton-Coupled Redox Reactions», *J. Chem. Ed.*, **1992**, *69*, 251; M. E. GÓMEZ y A. E. KAIFER, «Voltammetric Behavior of a Ferrocene Derivative», *J. Chem. Ed.*, **1992**, *69*, 502; M. D. KOPPANG y T. A. HOLME, «Introducing Dynamic Electrochemistry in the Physical Chemistry Curriculum», *J. Chem. Ed.*, **1992**, *69*, 770.

30. R. J. FORSTER, «Microelectrodes: New Dimensions in Electrochemistry», *Chem. Soc. Rev.*, **1994**, 289; S. CHING, R. DUDEK y E. TABET, «Cyclic Voltammetry with Ultramicroelectrodes», *J. Chem. Ed.*, **1994**, *71*, 602; E. HOWARD y J. CASSIDY, «Analysis with Microelectrodes Using Microsoft Excel Solver», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 409.

31. Los ultramicroelectrodos «definitivos« pueden ser hechos con nanotubos de carbón. Ver J. K. CAMPBELL, L. SUN y R. M. CROOKS, «Electrochemistry Using Single Carbon Nanotubes», *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 3779.

32. V. P. MENON y C. R. MARTIN, «Fabrication and Evaluation of Nanoelectrode Ensembles», *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 1920.

33. R. M. WIGHTMAN, «Voltammetry with Microscopic Electrodes in New Domains», *Science*, **1988**, *240*, 415.

34. T. K. CHEN, Y. Y. LAU, D. K. Y. WONG y A. G. EWING, «Pulse Voltammetry in Single Cells Using Platinum Microelectrodes», *Anal. Chem.*, **1992**, *64*, 1264.

35. A. J. CUNNINGHAM y J. B. JUSTICE, Jr., «Approaches to Voltammetric and Chromatographic Monitoring of Neurochemicals In Vivo», *J. Chem. Ed.*, **1987**, *64*, A34. Otra clase de electrodo recubierto de nafión puede detectar hasta 10^{-20} mol de óxido nítrico, que es un neurotransmisor, en una sola célula. [T. MALINSKI y Z. TAHA, «Nitric Oxide Release from a Single Cell Measured In Situ by a Porphyrinic-Based Microsensor», *Nature*, **1992**, *358*, 676].

36. S. K. MACLEOD, «Moisture Determination Using Karl Fischer Titrations», *Anal. Chem.*, **1991**, *63*, 557A; *Hydranal Manual*, Hoechst-Celanese Corp. (Charlotte, NC; phone: +1704 558 5310). L'*Hydranal Manual* conté instruccions detallades de nombroses variacions dels procediments de Karl Fischer.

37. S. A. MARGOLIS, «Sources of Systematic Bias in Karl Fischer Methods», *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 4864; S. GRÜNKE y G. WÜNSCH, «Kinetics and Stoichiometry in the Karl Fischer Solution», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **2000**, *368*, 139; A. CEDERGREN y S. JONSSON, «Diaphragm-Free Cell for Trace Determination of Water Based on the Karl Fischer Reaction», *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 3100; A. CEDERGREN y M. LUNDSTRÖM, «Electrochemical Determination of Water in Environmental Hydraulic Fluids Using the Karl Fischer Reaction», *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 4051.

38. D. J. WINK, «The Conversion of Chemical Energy», *J. Chem. Ed.*, **1992**, *69*, 108; S. VENKATESH y B. V. TILAK, «Chlor-Alkali Technology», *J. Chem. Ed.*, **1983**, *60*, 276. Nafion es una marca registrada de Du Pont Co.

39. W. HOLAK y J. J. SPECCHIO, «Determination of Nitrite and Nitrate by Differential Pulse Polarography with Simultaneous Nitrogen Purging», *Anal. Chem.*, **1992**, *64*, 1313.

40. M. E. GÓMEZ y A. E. KAIFER, «Voltammetric Behavior of a Ferrocene Derivative», *J. Chem. Ed.*, **1992**, *69*, 502.

Capítulo 18

1. O. B. TOON y R. P. TURCO, «Polar Stratospheric Clouds and Ozone Depletion», *Scientific American*, junio 1991; R. S. STOLARSKI, «The Antarctic Ozone Hole», *Scientific American*, enero 1988. El premio Nobel de Química de 1995 lo compartieron Paul Crutzen, Mario Molina y F. Sherwood Rowland por «su trabajo en química atmosférica, en particular por lo que respecta a la formación y descomposición del ozono.» Sus discursos de aceptación del Nobel se pueden encontrar en P. J. CRUTZEN, «My Life with O_3, NO_x and other YZO_x compounds», *Agnew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 1759; M. J. MOLINA, «Polar Ozone Depletion», ibíd., 1779; F. S. ROWLAND, «Stratospheric Ozone Depletion by Chlorofluorocarbons», ibíd., 1787.

2. J. H. BUTLER, M. BATTLE, M. L. BENDER, S. A. MONTZKA, A. D. CLARKE, E. S. SALTZMAN, C. M. SUCHER, J. P. SEVERINGHAUS y J. W. ELKINS, «A Record of Atmospheric Halocarbons During the Twentieth Century from Polar Firn Air», *Nature*, **1999**, *399*, 749.

3. El artículo más citado es el de M. DUBOIS, K. A. GILLES, J. K. HAMILTON, P. A. REBERS y F. SMITH, «Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances», *Anal. Chem.*, **1956**, *28*, 350 [J. RIORDON, E. ZUBRITSKY y A. NEWMAN, «Top 10 Articles», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 324A]. Un procedimiento basado en la absorción de luz visible se llama *colorimetría*.

4. D. R. MALININ y J. H. YOE, «Development of the Laws of Colorimetry: A Historical Sketch», *J. Chem. Ed.*, **1961**, *38*, 129. La ecuación que llamamos ley de Beer incluye contribuciones de P. Bouguer (1698-1758), J. H. Lambert (1728-1777) y A. Beer (182-1863). Beer publicó su trabajo en 1852, y F. Bernard llegó independientemente a las mismas conclusiones, y las publicó pocos meses más tarde.

5. Para un ejercicio bonito en clase para «deducir» la ley de Beer, ver R. W. RICCI, M. A. DITZLER y L. P. NESTOR, «Discovering the Beer-Lambert Law», *J. Chem. Ed.*, **1994**, *71*, 983. Para una deducción

alternativa, ver W. D. BARE, «A More Pedagogically Sound Treatment of Beer's Law: A Derivation Based on a Corpuscular-Probability Model», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 929.

6. D. H. ALMAN y F. W. BILLMEYER, Jr., «A Simple System for Demonstrations in Spectroscopy», *J. Chem. Ed.*, **1976**, *53*, 166; para otro método, ver F. H. JUERGENS, «Spectroscopy in Large Lecture Halls», *J. Chem. Ed.*, **1988**, *65*, 266.

7. En la ley de Beer, «monocromático» significa que el ancho de banda de la luz debe ser sustancialmente menor que el ancho de la banda de absorción del cromóforo. [W. E. WENTWORTH, «Dependence of the Beer-Lambert Absorption Law on Monochromatic Radiation», *J. Chem. Ed.*, **1966**, *43*, 262].

8. K. S. PATEL, A. SHUKLA, A. GOSWAMI, S. K. CHANDAVANSHI y P. HOFFMANN, «A New Spectrophotometric Method for the Determination of Total and Ferric Iron in Rainwater at the ppb Level», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **2001**, *369*, 530. Otro experimento interesante se puede ver en M. LAHTI, J. VILPO y J. HOVINEN, «Spectrophotometric Determination of Thiocyanate in Human Saliva», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 1281. Los fumadores tienen en la saliva más SCN^- que los no fumadores.

9. D. C. HARRIS, «Serum Iron Determination: A Sensitive Colorimetric Experiment», *J. Chem. Ed.*, **1978**, *55*, 539.

10. J. R. DUFFY y J. GAUDIN, *Clin. Biochem.*, **1977**, *10*, 122.

11. Una descripción gráfica de la dinámica de las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ las da G. HENDERSON, «A New Look at Carbonyl Electronic Transitions», *J. Chem. Ed.*, **1990**, *67*, 392.

12. J. W. BOZZELLI, «A Fluorescence Lecture Demonstration», *J. Chem. Ed.*, **1982**, *59*, 787; G. L. GOE, «A Phosphorescence Demonstration», *J. Chem. Ed.*, **1972**, *49*, 412; E. M. SCHULMAN, «Room Temperature Phosphorescence», *J. Chem. Ed.*, **1976**, *53*, 522; F. B. BRAMWELL y M. L. SPINNER, «Phosphorescence: A Demonstration», *J. Chem. Ed.*, **1977**, *54*, 167; S. ROALSTAD, C. RUE, C. B. LEMASTER y C. LASKO, «A Room-Temperature Emission Lifetime Experiment for the Physical Chemistry Laboratory», *J. Chem. Ed.*, **1997**, *74*, 853.

13. T. A. BYASSEE, W. C. W. CHAN y S. NIE, «Probing Single Molecules in Single Living Cells», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 5606; M. A. OSBORNE, W. S. FUREY, D. KLENERMAN y S. BALASUBRAMANIAN, «Single-Molecule Analysis of DNA Immobilized on Microspheres», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 5606; F. LÖSCHER, T. RUCKSTUHL y S. SEEGER, «Ultrathin Cellulose-Based Layers for Detection of Single Antigen Molecules», *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 1005; T. BASCHÉ, W. E. MOERNER, M. ORRIT y U. P. WILD, *Single-Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy* (Weinheim: Wiley-VCH, 1997); W. A. LYON y S. NIE, «Confinement and Detection of Single Molecules in Submicrometer Channels», *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 3400.

14. S. J. JOHNSEN, H. B. CLAUSEN, W. DANSGAARD, K. FUHRER, N. GUNDESTRUP, C. U. HAMMER, P. IVERSEN, J. JOUZEL, B. STAUFFER y J. P. STEFFENSEN, «Irregular Glacial Interstadials Recorded in a New Greenland Ice Core», *Nature*, **1992**, *359*, 311; W. DANSGAARD, S. J. JOHNSEN, H. B. CLAUSEN, D. DAHL-JENSEN, N. S. GUNDESTRUP, C. U. HAMMER, C. S. HVIDBERG, J. P. STEFFENSEN, A. E. SVEINBJÖRNSDOTTIR, J. JOUZEL y G. BOND, «Evidence for General Instability of Past Climate from a 250-kyr Ice-Core Record», *Nature*, **1993**, *364*, 218; M. ANKLIN *et al.*, «Climate Instability During the Last Interglacial Period Recorded in the GRIP Ice Core», *Nature*, **1993**, *364*, 203.

15. D. S. CHATELLIER y H. B. WHITE III «What Color Is Egg White? A Biochemical Demonstration of the Formation of a Vitamin-Protein Complex Using Fluorescence Quenching», *J. Chem. Ed.*, **1988**, *65*, 814.

16. E. R. MENZEL, «Detection of Latent Fingerprints by Laser-Excited Luminescence», *Anal. Chem.*, **1989**, *61*, 557A.

17. C. SALTER, K. RANGE y G. SALTER, «Laser-Induced Fluorescence of Lightsticks», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 84; E. WILSON, «Light Sticks», *Chem. Eng. News*, 18 enero 1999, p. 65.

18. R. RIZZUTO, A. W. M. SIMPSON, M. BRINI y T. POZZAN, «Rapid Changes of Mitochondrial Ca^{2+} Revealed by Specifically Targeted Recombinant Aequorin», *Nature*, **1992**, *358*, 325; A. TODA, P. PASINI, M. GUARDIGLI, M. BARALDINI, M. MUSIANI y M. MIRASOLI, «Bio- and Chemiluminescence in Bioanalysis», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **2000**, *366*, 752; M. L. GRAYESKI, «Chemiluminescence Analysis», *Anal. Chem.*, **1987**, *59*, 1243A.

19. J. K. ROBINSON, M. J. BOLLINGER y J. W. BIRKS, «Luminol/H_2O_2 Chemiluminescence Detector for the Analysis of NO in Exhaled Breath», *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 5131. Muchas sustancias se pueden analizar acoplando sus propiedades químicas a la oxidación del luminol. Ver, por ejemplo, O. V. ZUI y J. W. BIRKS, «Trace Analysis of Phosphorus in Water by Sorption Preconcentration and Luminol Chemiluminescence», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 1699.

Capítulo 19

1. X. FANG, J. J. LI, J. PERLETTE, W. TAN y K. WANG, «Molecular Beacons», *Anal. Chem.*, **2000**, *77*, 747A; P. ZHANG, T. BECK y W. TAN, «Design of a Molecular Beacon DNA Probe with Two Fluorophores», *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 402.

2. W. YAO y R. H. BYRNE, «Spectrophotometric Determination of Freshwater pH Using Bromocresol Purple and Phenol Red», *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, *35*, 1197; H. YAMAZAKI, R. P. SPERLINE y H. FREISER, «Spectrophotometric Determination of pH and Its Applications to Determination of Thermodynamic Equilibrium Constants», *Anal. Chem.*, **1992**, *64*, 2720; J. A. BRELAND II y R. H. BYRNE, «Determination of Sea Water Alkalinity by Direct Equilibration with Carbon Dioxide», *Anal. Chem.*, **1992**, *64*, 2306; E. PRINGSHEIM, D. ZIMIN y O. S. WOLFBEIS, «Fluorescent Beads Coated with Polyaniline: A Novel Nanomaterial for Optical Sensing of pH», *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, 819.

3. Para otros métodos de análisis de una mezcla, ver G. DADO y J. ROSENTHAL, «Simultaneous Determination of Cobalt, Copper and Nickel by Multivariate Linear Regression», *J. Chem. Ed.*, **1990**, *67*, 797; S. PANDEY, M. E. R. MCHALE, K. S. COYM y W. E. ACREE, Jr., «Bilinear Regression Analysis as a Means to Reduce Matrix Effects in Simultaneous Spectrophotometric Determination of Cr(III) and Co(II)», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 878; M. J. CHARLES, N. W. MARTIN y H. Z. MSIMANGA, «Simultaneous Determination of Aspirin, Salicylamide and Caffeine in Pain Relievers by Target Factor Analysis», *J. Chem. Ed.*, **1997**, *74*, 1114.

4. Para multiplicar una matriz por un vector, multiplicar cada fila de la matriz por cada elemento del vector como sigue:

$$\begin{bmatrix} a_1 & a_2 \\ b_1 & b_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathrm{X} \\ \mathrm{Y} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_1\mathrm{X} + a_2\mathrm{Y} \\ b_1\mathrm{X} + b_2\mathrm{Y} \end{bmatrix}$$

El producto es un vector. El producto de una matriz por otra matriz es la matriz que se obtiene multiplicando las filas por las columnas:

$$\begin{bmatrix} a_1 & a_2 \\ b_1 & b_2 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} c_1 & c_2 \\ d_1 & d_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} fila\ 1 \times columna\ 1 & fila\ 1 \times columna\ 2 \\ fila\ 2 \times columna\ 1 & fila\ 2 \times columna\ 2 \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} a_1c_1 + a_2d_1 & a_1c_2 + a_2d_2 \\ b_1c_1 + b_2d_1 & b_1c_2 + b_2d_2 \end{bmatrix}$$

La matriz **B** de abajo es la inversa de A porque su producto es la matriz unidad:

$$\underset{\mathbf{A}}{\begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{bmatrix}}\underset{\mathbf{B}}{\begin{bmatrix} -2 & 1 \\ \frac{3}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}} = \begin{bmatrix} 1\cdot -2 + 2\cdot \frac{3}{2} & 1\cdot 1 + 2\cdot -\frac{1}{2} \\ 3\cdot -2 + 4\cdot \frac{3}{2} & 3\cdot 1 + 4\cdot -\frac{1}{2} \end{bmatrix} = \underset{\text{matriz unidad}}{\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}}$$

5. En determinadas condiciones es posible que una disolución con más de dos especies principales presente un punto isosbéstico. Ver D. V. Stynes, «Misinterpretation of Isosbestic Points: Ambident Properties of Imidazole», *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, 453.

6. Para una explicación excelente de cómo determinar constantes de equilibrio, ver R. W. Ramette, «Equilibrium Constants from Spectrophotometric Data», *J. Chem. Ed.*, **1967**, *44*, 647. Para prácticas de alumnos de determinación de constantes de equilibrio, ver K. Keszei, M. G. Takács y B. Vizkeleti, «A Straightforward Method to Determine Equilibrium Constants from Spectrophotometric Data», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 927; G. A. Ibáñez, A. C. Olivieri y G. M. Escandar, «Determination of Equilibrium Constants of Metal Complexes from Spectrophotometric Measurements», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 1277; J. Hernández-Benito, S. González-Mancebo, E. Calle, M. P. García-Santos y J. Casado, «A Practical Integrated Approach to Supramolecular Chemistry. I. Equilibria in Inclusion Phenomena», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 419; G. S. Patterson, «A Simplified Method for Finding the pKa of an Acid-Base Indicator by Spectrophotometry», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 395; K. G. Strothkamp y R. E. Strothkamp, «Fluorescence Measurements of Ethidinium Binding to DNA», *J. Chem. Ed.*, **1994**, *71*, 77; R. W. Ramette, «Formation of Monothiocyanatoiron(III): A Photometric Equilibrium Study», *J. Chem. Ed.*, **1963**, *40*, 71.

7. G. Scatchard, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **1949**, *51*, 660.

8. D. A. Deranleau, «Theory of the Measurement of Weak Molecular Complexes», *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 4044.

9. E. Bruneau, D. Lavabre, G. Levy y J. C. Micheau, «Quantitative Analysis of Continuous-Variation Plots with a Comparison of Several Methods», *J. Chem. Ed.*, **1992**, *69*, 833; V. M. S. Gil y N. C. Oliveira, «On the Use of the Method of Continuous Variation», *J. Chem. Ed.*, **1990**, *67*, 473; Z. D. Hill y P. MacCarthy, «Novel Approach to Job's Method», *J. Chem. Ed.*, **1986**, *63*, 162.

10. M. Trojanowicz, *Flow Injection Analysis—Instrumentation and Applications* (River Edge, NJ: World Scientific Publishing Co., 2000); M. Valcárcel y M. D. Luque de Castro, *Flow Injection Analysis* (Chichester, GB: Ellis Horwood, 1987); J. Ruzicka y E. H. Hansen, «Flow Injection Analysis: From Beaker to Microfluidics», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 212A; J. Ruzicka y L. Scampavia, «From Flow Injection to Bead Injection», *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 257A.

11. A. A. Ensafi y G. B. Dehaghi, «Ultra-Trace Analysis of Nitrite in Food Samples by Flow Injection with Spectrophotometric Detection», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1999**, *363*, 131.

12. H. Nakamura, Y. Murakami, K. Yokoyama, E. Tamiya, I. Karube, M. Suda y S. Uchiyama, «A Compactly Integrated Flow Cell with a Chemiluminescent Flow Injection Analysis System for Determining Lactate Concentration in Serum», *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 373; J. Yuan y A. M. Shiller, «Determination of Subnanomolar Levels of Hydrogen Peroxide in Seawater by Reagent-Injection Chemiluminescence Detection», *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 1975.

13. Para datos históricos de inmunoensayos, ver R. S. Yalow, «Development and Proliferation of Radioimmunoassay Technology», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 767; R. P. Ekins, «Immunoassay, DNA Analysis and Other Ligand Binding Assay Techniques: From Electropherograms to Multiplexed Ultrasensitive Microarrays on a Chip», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 767; E. F. Ullman, «Homogeneous Immunoassays: Historical Perspective and Future Promise», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 781; E. Straus, «Radioimmunoassay of Gastrointestinal Hormones», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 788.

14. B. Law, ed., *Immunoassay: A Practical Guide* (Bristol, PA: Taylor and Francis, 1996).

15. Para prácticas sobre inmunoensayos, ver G. L. Anderson y L. A. McNellis, «Enzyme-Linked Antibodies: A Laboratory Introduction to the ELISA», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 1275; R. I. Wilson, D. T. Mathers, S. A. Mabury y G. M. Jorgensen, «ELISA and GC-MS as Teaching Tools in the Undergraduate Environmental Analytical Chemistry Laboratory», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 1619; L. A. Inda, P. Razquín, F. Lampreave, M. A. Álava y M. Calvo, «Rapid, Sensitive, Enzyme-Immunodotting Assay for Detecting Cow Milk Adulteration in Sheep Milk», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 1618.

16. S. J. Gee, B. D. Hammock y J. V. van Emon, *Environmental Immunochemical Analysis for Detection of Pesticides and Other Chemicals: A User's Guide* (Westwood, NJ: Noyes, 1997); J. M. van Emon y V. López-Ávila, «Immunochemical Methods for Environmental Analysis», *Anal. Chem.*, **1992**, *64*, 79A; D. W. Watts, J. M. Novak y R. L. Pfeiffer, «Evaluation of an ELISA Kit for the Detection of Metribuzin in Stream Water», *Environ. Sci. Technol.*, **1997**, *31*, 1116; M. L. Bruce, K. L. Richards y L. M. Miller, «Mercury in Soil Screening by Immunoassay», *Am. Environ. Lab.*, febrero 1999, p. 30; P. M. Krämer, K. Ebert, O. Eikenberg y A. A. Kettrup, «Environmental Field Screening with Immunoassay Test Kits», *Am. Environ. Lab.*, octubre 1998, p. 16; K. M. Rogers y C. L. Gerlach, «Update on Environmental Biosensors», *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, *33*, 500A; U. Bilitewski, «Can Affinity Sensors Be Used to Detect Food Contaminants?» *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 692A; D. S. Hage y M. A. Nelson, «Chromatographic Immunoassays», *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 199A.

17. E. P. Diamandis y T. K. Christopoulos, «Europium Chelate Labels in Time-Resolved Fluorescence Immunoassays and DNA Hybridization Assays», *Anal. Chem.*, **1990**, *62*, 1149A; T. Ståhlberg, E. Markela, H. Mikola, P. Mottram y I. Hemmilä, *Am. Lab.*, diciembre 1993, p. 15.

18. A. Hagfeldt y M. Grätzel, «Molecular Photovoltaics», *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, 269; G. J. Meyer, «Efficient Light-to-Electrical Energy Conversion: Nanocrystalline TiO_2 Films Modified with Inorganic Sensitizers», *J. Chem. Ed.*, **1997**, *74*, 652. Para una práctica sobre cómo construir una fotocélula, ver G. P. Smestad y M. Grätzel, «Demonstrating Electron Transfer and Nanotechnology: A Natural Dye-Sensitized Nanocrystalline Energy Converter», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 752.

19. A. B. ELLIS, R. J. BRAINARD, K. D. KEPLER, D. E. MOORE, E. J. WINDER, T. F. KUECH y G. C. LISENSKY, «Modulation of the Photoluminescence of Semiconductors by Surface Adduct Formation: An Application of Inorganic Photochemistry to Chemical Sensing», *J. Chem. Ed.*, **1997**, *74*, 680; A. J. BARD y M. A. FOX, *Acc. Chem. Res.*, **1995**, *28*, 141; B. PARKINSON, «An Overview of the Progress in Photoelectrochemical Energy Conversion», *J. Chem. Ed.*, **1983**, *60*, 338; M. S. WRIGHTON, «Chemically Derivatized Semiconductor Photoelectrodes», *J. Chem. Ed.*, **1983**, *60*, 335; H. O. FINKLEA, «Photoelectrochemistry: Introductory Concepts», *J. Chem. Ed.*, **1983**, *60*, 325; J. A. TURNER, «Energetics of the Semiconductor-Electrolyte Interface», *J. Chem. Ed.*, **1983**, *60*, 327; M. T. SPITLER, «Dye Photooxidation at Semiconductor Electrodes: A Corollary to Spectral Sensitization in Photography», *J. Chem. Ed.*, **1983**, *60*, 330, y A. B. ELLIS, «Excited-State Processes of Relevance to Photoelectrochemistry», *J. Chem. Ed.*, **1983**, *60*, 332.

20. O. KHASELEV y J. A. TURNER, «Monolithic Photovoltaic-Photoelectrochemical Device for H_2 Production via H_2O Splitting», *Science*, **1998**, *280*, 425.

21. Para prácticas de alumnos sobre extinción de luminiscencia, ver H. GSPONER, G. A. ARGÜELLO y G. A. ARGÜELLO, «Determinations of pK_a from Luminescence Quenching Data», *J. Chem. Ed.*, **1997**, *74*, 968; H. MAYS, «Luminescence Quenching in Microemulsion Studies», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 72.

22. J. N. DEMAS, B. A. DEGRAFF y P. B. COLEMAN, «Oxygen Sensors Based on Luminescence Quenching», *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 793A; M. P. XAVIER, D. GARCÍA-FRESNADILLO, M. C. MORENO-BONDI y G. ORELLANA, «Oxygen Sensing in Nonaqueous Media Using Porous Glass with Covalently Bound Luminescent Ru(II) Complexes», *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 5184; C. MCDONAGH, B. D. MACCRAITH y A. K. MCEVOY, «Tailoring of Sol–Gel Films for Optical Sensing of Oxygen in Gas and Aqueous Phase», *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 45; Y. SHEN y B. P. SULLIVAN, «Luminescence Sensors for Cations Based on 'Designed' Transition Metal Complexes», *J. Chem. Ed.*, **1997**, *74*, 685; J. N. DEMAS y B. A. DEGRAFF, «Applications of Luminescent Transition Metal Complexes to Sensor Technology and Molecular Probes», *J. Chem. Ed.*, **1997**, *74*, 690.

23. K. A. KNEAS, W. XU, J. N. DEMAS y B. A. DEGRAFF, «Dramatic Demonstration of Oxygen Sensing by Luminescence Quenching», *J. Chem. Ed.*, **1997**, *74*, 696.

24. M. D. DEBRANDPRE, M. M. BAEHR y T. R. HAMMAR, «Calibration-Free Optical Chemical Sensors», *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 1152.

25. J. P. WHELAN, A. W. KUSTERBECK, G. A. WEMHOFF, R. BREDEHORST y F. S. LIGLER, «Continuous-Flow Immunosensor for Detection of Explosives», *Anal. Chem.*, **1993**, *65*, 3561; U. NARANG, P. R. GAUGER y F. S. LIGLER, «A Displacement Flow Immunosensor for Explosive Detection Using Microcapillaries», *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 2779.

26. Una distribución de Poisson es válida cuando *a*) todas las posibilidades son aleatorias e independientes una de otra, *b*) el valor máximo posible de *n* es un número grande y *c*) el valor medio de *n* es una fracción pequeña del valor máximo posible.

Capítulo 20

1. S. P. BEATON, G. A. BISHOP, Y. ZHANG, L. L. ASHBAUGH, D. R. LAWSON y D. H. STEDMAN, «On-Road Vehicle Emission: Regulations, Costs y Benefits», *Science*, **1995**, *268*, 991; G. A. BISHOP, J. R. STARKEY, A. IHLENFELDT, W. J. WILLIAMS y D. H. STEDMAN, «IR Long-Path Photometry: A Remote Sensing Tool for Automobile Emissions», *Anal. Chem.*, **1989**, *61*, 671A; D. H. STEDMAN, G. A. BISHOP, P. ALDRETE y R. S. SLOTT, «On-Road Evaluation of an Automobile Emission Test Program», *Environ. Sci. Technol.*, **1997**, *31*, 927; Y. ZHANG, D. H. STEDMAN, G. A. BISHOP, S. P. BEATON y P. L. GUENTHER, «On-Road Evaluation of Automobile Inspection and Maintenance Effectiveness», *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, *30*, 1445.

2. G. A. BISHOP, D. H. STEDMAN, R. B. HUTTON, L. BOHREN y N. LACEY, «Drive-By Motor Vehicle Emissions: Immediate Feedback in Reducing Air Pollution», *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, *34*, 1110.

3. S. K. LOWER, «Thermal Physics (and Some Chemistry) of the Atmosphere», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 837; W. C. TROGLER, «Environmental Chemistry of Trace Atmospheric Gases», *J. Chem. Ed.*, **1995**, *72*, 973.

4. B. HILEMAN, «Case Grows for Climate Change», *Chem. Eng. News*, 9 agosto 1999, p. 16.

5. M. G. D. BAUMANN, J. C. WRIGHT, A. B. ELLIS, T. KUECH y G. C. LISENSKY, «Diode Lasers», *J. Chem. Ed.*, **1992**, *69*, 89; T. IMASAKA y N. ISHIBASHI, «Diode Lasers and Practical Trace Analysis», *Anal. Chem.*, **1990**, *62*, 363A.

6. W. E. L. GROSSMAN, «The Optical Characteristics and Production of Diffraction Gratings», *J. Chem. Ed.*, **1993**, *70*, 741.

7. G. C.-Y. CHAN y W. T. CHAN, «Beer's Law Measurements Using Non-Monochromatic Light Sources—A Computer Simulation», *J. Chem. Ed.*, **2001**, *78*, 1285.

8. K. PALCZEWSKI *et al.*, «Crystal Structure of Rhodopsin», *Science*, **2000**, *289*, 739.

9. D. G. JONES, «Photodiode Array Detectors in UV-VIS Spectroscopy», *Anal. Chem.*, **1985**, *57*, 1057A, 1207A.

10. J. M. HARNLY y R. E. FIELDS, «Solid-State Array Detectors for Analytical Spectrometry», *Appl. Spectros.*, **1997**, *51*, 334A; Q. S. HANLEY, C. W. EARLE, F. M. PENNEBAKER, S. P. MADDEN y M. B. DENTON, «Charge-Transfer Devices in Analytical Instrumentation», *Anal. Chem.*, **1996**, *68*, 661A; J. V. SWEEDLER, K. L. RATZLAFF y M. B. DENTON, ed., *Charge Transfer Devices in Spectroscopy* (New York: VCH, 1994); J. H. GILES, T. D. RIDDER, R. H. WILLIAMS, D. A. JONES y M. B. DENTON, «Selecting a CCD Camera», *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 663A.

11. W. TAN, R. KOPENMAN, S. L. R. BARKER y M. T. MILLER, «Ultrasmall Optical Sensors for Cellular Measurements», *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 606A; S. L. R. BARKER, Y. ZHAO, M. A. MARLETTA y R. KOPELMAN, «Cellular Applications of a Fiber-Optic Biosensor Based on a Dye-Labeled Guanylate Cyclase», *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 2071; M. KURATLI y E. PRETSCH, «SO_2-Selective Optodes», *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 85; B. EGGINS, *Biosensors* (Chichester, GB: Wiley Teubner, 1996), capítulo 5.

12. S. K. van BERGEN, I. B. BAKALTCHEVA, J. S. LUNDGREN y L. C. SHRIVER-LAKE, «On-Site Detection of Explosives in Groundwater with a Fiber Optic Biosensor», *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, *34*, 704; P. T. CHARLES, P. R. GAUGER, C. H. PATTERSON, Jr. y A. W. KUSTERBECK, «On-Site Immunoanalysis of Nitrate and Nitroaromatic Compounds in Groundwater», *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, *34*, 4641.

13. Z. ROSENZWEIG y R. KOPELMAN, «Analytical Properties and Sensor Size Effects of a Micrometer-Sized Optical Fiber Glucose Biosensor», *Anal. Chem.*, **1996**, *68*, 1408.

14. C. Preininger, I. Klimant y O. S. Wolfbeis, «Optical Fiber Sensor for Biological Oxygen Demand», *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 1841.

15. Un sensor más avanzado basado en la figura 20.21 se describe en L. Yang, S. S. Saavedra y N. R. Armstrong, «Sol–Gel-Based, Planar Waveguide Sensor for Gaseous Iodine», *Anal. Chem.*, **1996**, *68*, 1834. Para un experimento que utiliza reflexión total atenuada por infrarrojo, ver K. R. Williams, «Analysis of Ethylene- Vinyl Acetate Copolymers», *J. Chem. Ed.*, **1994**, *71*, A195.

16. A. G. Frutos y R. M. Corn, «SPR of Ultrathin Organic Films», *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 449A; B. P. Nelson, T. E. Grimsrud, M. R. Liles, R. M. Goodman y R. M. Corn, «Surface Plasmon Resonance Imaging Measurements of DNA and RNA Hybridization Adsorption onto DNA Microarrays», *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 1; Y. Iwasaki, T. Horiuchi y O. Niwa, «Detection of Electrochemical Enzymatic Reactions by Surface Plasmon Resonance Measurement», *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 1595; J. M. Brockman y S. M. Fernández, «Grating-Coupled Surface Plasmon Resonance for Rapid, Label-Free, Array-Based Sensing», *Am. Lab.*, junio 2001, p. 37.

17. P. R. Griffiths y J. A. De Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry* (New York: Wiley, 1986); y W. D. Perkins, «Fourier Transform-Infrared Spectroscopy», *J. Chem. Ed.*, **1986**, *63*, A5; **1987**, *64*, A269, A296.

18. Hay muchas técnicas excelentes digitales y electrónicas para mejorar la calidad de un espectro sin tener que promediar numerosos espectros. Ver T. C. O'Haver, «An Introduction to Signal Processing in Chemical Measurement», *J. Chem. Ed.*, **1991**, *68*, A147; M. G. Prais, «Spreadsheet Exercises for Instrumental Analysis», *J. Chem. Ed.*, **1992**, *69*, 488; R. Q. Thompson, «Experiments in Software Data Handling», *J. Chem. Ed.*, **1985**, *62*, 866; M. P. Eastman, G. Kostal y T. Mayhew, «An Introduction to Fast Fourier Transforms Through the Study of Oscillating Reactions», *J. Chem. Ed.*, **1986**, *63*, 453, y B. H. Vassos y L. López, «Signal-to-Noise Improvement», *J. Chem. Ed.*, **1985**, *62*, 542.

19. G. M. Hieftje, «Signal-to-Noise Enhancement Through Instrumental Techniques», *Anal. Chem.*, **1972**, *44*, 81A [nº 6], 69A [nº 7]. D. C. Tardy describe una práctica de promediado de señal, que incluye un circuito para generar ruido, «Signal Averaging», *J. Chem. Ed.*, **1986**, *63*, 648.

20. N. N. Sesi, M. W. Borer, T. K. Starn y G. M. Hieftje, «A Standard Approach to Collecting and Calculating Noise Amplitude Spectra», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 788.

21. Para corregir la deriva sin emplear patrones frecuentemente, ver M. L. Salit y G. C. Turk, «A Drift Correction Procedure», *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 3184.

Capítulo 21

1. E. R. Denoyer, K. J. Fredeen y J. W. Hager, «Laser Solid Sampling for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry», *Anal. Chem.*, **1991**, *63*, 445A; K. Niemax, «Laser Ablation—Reflections on a Very Complex Technique for Solid Sampling», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **2001**, *370*, 332. Un reto importante para la espectrometría de masas con ablación por láser es el análisis cuantitativo. Un procedimiento consigue análisis semicuantitativo sin patrones, comparando la señal de cada elemento con la señal total de espectrometría de masas: A. M. Leach y G. M. Hieftje, «Standardless Semiquantitative Analysis of Metals Using Single-Shot Laser Ablation Inductively Couple Plasma Time-of-Flight Mass Spectrometry», *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 2959.

2. Para una lección de historia, ver A. Walsh, «The Development of Atomic Absorption Methods of Elemental Analysis 1952-1962», *Anal. Chem.*, **1991**, *63*, 933A. B. V. L'vov, «Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry», *Anal. Chem.*, **1991**, *63*, 924A.

3. Para una lección de historia, ver R. F. Jarrell, «A Brief History of Atomic Emission Spectrochemical Analysis, 1666-1950», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 573; R. F. Jarrell, F. Brech y M. J. Gustafson, «A History of Thermo Jarrell Ash Corporation and Spectroscopist Richard F. Jarrell», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 592; G. M. Hieftje, «Atomic Emission Spectroscopy—It Lasts and Lasts and Lasts», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 577.

4. R. J. Stolzberg, «Optimizing Signal-to-Noise Ratio in Flame Atomic Absorption Using Sequential Simplex Optimization», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 834.

5. D. J. Butcher y J. Sneddon, *A Practical Guide to Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry* (New York: Wiley, 1998).

6. L. A. Nash, L. N. Peterson, S. P. Nadler y D. Z. Levine, «Determination of Sodium and Potassium in Nanoliter Volumes of Biological Fluids by Furnace Atomic Absorption Spectrometry», *Anal. Chem.*, **1988**, *60*, 2413.

7. M. Hornung y V. Krivan, «Determination of Trace Impurities in Tungsten by Direct Solid Sampling Using a Transversely Heated Graphite Tube», *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 3444.

8. U. Schäffer y V. Krivan, «Multielement Analysis of Graphite and Silicon Carbide by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry Using Solid Sampling and Electrothermal Vaporization», *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 849; R. Nowka y H. Müller, «Direct Analysis of Solid Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1997**, *359*, 132.

9. D. L. Styris y D. A. Redfield, «Mechanisms of Graphite Furnace Atomization of Aluminum by Molecular Beam Sampling Mass Spectrometry», *Anal. Chem.*, **1987**, *59*, 2891.

10. S. Greenfield, «Invention of the Annular Inductively Coupled Plasma as a Spectroscopic Source», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 584.

11. Algunos equipos nuevos de plasma funcionan a 40,68 MHz en lugar de 27,12 MHz. La densidad electrónica del plasma y la energía cinética de los electrones disminuye al aumentar la frecuencia, pero las bandas de emisión del Ar disminuyen con el cuadrado de la frecuencia. Al aumentar la frecuencia, se permite caudales de Ar menores, lo que reduce la turbulencia y el ruido. Una mayor frecuencia aumenta la relación señal-ruido, y disminuye los límites de detección en un factor de 4. [Jobin Yvon Horiba Group, Longjumeau Cedex, França.]

12. V. B. E. Thomsen, G. J. Roberts y D. A. Tsourides, «Vacuumless Spectrochemistry in the Vacuum Ultraviolet», *Am. Lab.*, agosto 1997, p. 18H.

13. V. B. E. Thomsen, «Why Do Spectral Lines Have a Linewidth?» *J. Chem. Ed.*, **1995**, *72*, 616.

14. Una mejor medida del ruido es el ruido cuadrático medio (ecuación 20.14), que es ~5 veces menor que el ruido pico a pico. El límite de detección se trata en la sección 29.2.

15. En plasma de Ar, un diagnóstico de si la emisión será sensible a los efectos de matriz es el cociente de emisión de Mg^+ y Mg atómico (a 280,270 y 285,213 nm, respectivamente). Cuando la intensidad relativa es mayor de 10, el plasma no es sensible a variaciones en la matriz de la muestra. Si el cociente es menor que 4, hay mucha sensibilidad a los

efectos de matriz. Ver J.-M. MERMET, «Mg as a Test Element for ICP Atomic Emission Diagnostics», *Anal. Chim. Acta*, **1991**, *250*, 85, y J.-M. MERMET y E. POUSSEL, «ICP Emission Spectrometers: Analytical Figures of Merit», *Appl. Spectros.*, **1995**, *49*[10], 12A.

16. H. E. TAYLOR, *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry* (San Diego, CA: Academic Press, 2001); C. M. BARSHICK, D. C. DUCKWORTH y D. H. SMITH (ed.), *Inorganic Mass Spectrometry* (New York: Marcel Dekker, 2000); S. J. HILL (ed.), *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and Its Applications* (Sheffield, GB: Sheffield Academic Press, 1999); A. MONTASER (ed.), *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (New York: Wiley, 1998); G. HOLLAND y S. D. TANNER, ed., *Plasma Source Mass Spectrometry* (Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1997, 1999).

17. L. MOENS y N. JAKUBOWSKI, «Double-Focusing Mass Spectrometers in ICPMS», *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 251A; K. E. MILGRAM *et al.*, «High-Resolution Inductively Coupled Plasma Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry», *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 3714.

18. V. CHEAM, G. LAWSON, I. LECHNER y R. DESROSIERS, «Recent Metal Pollution in Agassiz Ice Cap», *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, *32*, 3974.

19. J. J. ROSENTRETER y R. K. SKOGERBOE, «Trace Determination and Speciation of Cyanide Ion by Atomic Absorption Spectroscopy», *Anal. Chem.*, **1991**, *63*, 682.

Capítulo 22

1. J. T. WATSON, *Introduction to Mass Spectrometry*, 3a ed. (Filadèlfia: Lippincott-Raven, 1997); R. A. W. JOHNSTONE y M. E. ROSE, *Mass Spectrometry for Chemists and Biochemists* (Cambridge: Cambridge University Press, 1996); E. DE HOFFMANN, J. CHARETTE y V. STROOBAN, *Mass Spectrometry: Principles and Applications* (New York: Wiley, 1996): C. DASS, *Principles and Practice of Biological Mass Spectrometry* (New York: Wiley, 2001); B. S. LARSEN y C. N. MCEWEN, ed., *Mass Spectrometry of Biological Materials* (New York: Marcel Dekker, 1998).

2. Para una demostración de espectrometría de masas, ver N. C. GRIM y J. L. SARQUIS, «Mass Spectrometry Analogy on the Overhead Projector», *J. Chem. Ed.*, **1995**, *72*, 930.

3. El banco de datos de espectros de masas de la NIST-EPA-NIH, que se usa mucho, contiene espectros de más de 100 000 compuestos. Para informarse, contactar con *SRData@enh.nist.gov*. Otra librería importante, la Wiley/NIST Registry of MS data, se puede conseguir de Palisade Corp., tel.: +1800 432 7475.

4. O. D. SPARKMAN, «Evaluating Electron Ionization Mass Spectral Library Search Results», *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **1996**, *7*, 313.

5. I. T. PLATZNER, *Modern Isotope Ratio Mass Spectrometry* (New York: Wiley, 1997).

6. W. CHEN y M. V. ORNA, «Recent Advances in Archaeological Chemistry», *J. Chem. Ed.*, **1996**, *73*, 485.

7. A. M. POLLARD y C. HERON, *Archaeological Chemistry* (Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1996).

8. R. M. SMITH y K. L. BUSCH, *Understanding Mass Spectra: A Basic Approach* (New York: Wiley, 1999).

9. P. E. MILLER y M. B. DENTON, «The Quadrupole Mass Filter: Basic Operating Concepts», *J. Chem. Ed.*, **1986**, *63*, 617; M. HENCHMAN y C. STEEL, «Design and Operation of a Portable Quadrupole Mass Spectrometer for the Undergraduate Curriculum», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 1042; C. STEEL y M. HENCHMAN, «Understanding the Quadrupole Mass Filter Through Computer Simulation», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 1049; J. J. LEARY y R. L. SCHIDT, «Quadrupole Mass Spectrometers: An Intuitive Look at the Math», *J. Chem. Ed.*, **1996**, *73*, 1142.

10. R. J. COTTER, *Time-of-Flight Mass Spectrometry* (Washington, DC: American Chemical Society, 1997); R. J. COTTER, «The New Time-of-Flight Mass Spectrometry», *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 445A.

11. R. G. COOKS, G. L. GLISH, S. A. MCLUCKEY y R. E. KAISER, Jr., «Ion Trap Mass Spectrometry», *Chem. Eng. News*, 25 marzo 1991, p. 26; C. M. HENRY, «The Incredible Shrinking Mass Spectrometers», *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 264A; R. G. COOKS y R. E. KAISER, Jr., «Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry», *Acc. Chem. Res.*, **1990**, *23*, 213.

12. M. OEHME, *Practical Introduction to GC-MS Analysis with Quadrupoles* (Heidelberg: Hüthig Verlag, 1998); F. G. KITSON, B. S. LARSEN y C. N. MCEWEN, *Gas Chromatography and Mass Spectrometry: A Practical Guide* (San Diego, CA: Academic Press, 1996); F. W. KARASEK, O. HUTZINGER y S. SAFE, ed., *Mass Spectrometry in Environmental Sciences* (New York: Plenum Press, 1985).

13. W. M. A. NIESSEN, *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry*, 2a ed. (New York: Marcel DEKKER, 1999); J. ABIAN, «Historical Feature: The Coupling of Gas and Liquid Chromatography with Mass Spectrometry», *J. Mass. Spec.*, **1999**, *34*, 157.

14. R. B. COLE, ed., *Electrospray Ionization Mass Spectrometry: Fundamentals, Instrumentation and Applications* (New York: Wiley, 1997).

15. R. D. SMITH, J. H. WAHL, D. R. GOODLETT y S. A. HOFSTADLER, «Capillary Electrophoresis/Mass Spectrometry», *Anal. Chem.*, **1993**, *65*, 574A; R. D. SMITH, J. A. LOO, C. G. EDMONDS, C. J. BARINAGA y H. R. UDSETH, «New Developments in Biochemical Mass Spectrometry: Electrospray Ionization», *Anal. Chem.*, **1990**, *62*, 882; R. D. SMITH, C. J. BARINAGA y H. R. UDSETH, «Improved Electrospray Ionization Interface for Capillary Zone Electrophoresis–Mass Spectrometry», *Anal. Chem.*, **1988**, *60*, 1948.

16. E. C. HORNING, M. G. HORNING, D. I. CARROL, I. DZIDIC y R. N. STILLWELL, «New Picogram Detection System Based on Mass Spectrometer with an External Ionization Source at Atmospheric Pressure», *Anal. Chem.*, **1973**, *45*, 936.

17. S. A. HOFSTADLER, R. BAKHTIAR y R. D. SMITH, «Electrospray Ionization Mass Spectrometry: Instrumentation and Spectral Interpretation», *J. Chem. Ed.*, **1996**, *73*, A82.

18. R. BAKHTIAR, R. HOFSTADLER y R. D. SMITH, «Electrospray Ionization Mass Spectrometry: Characterization of Peptides and Proteins», *J. Chem. Ed.*, **1996**, *73*, A118; C. E. C. A. HOP y R. BAKHTIAR, «Electrospray Ionization Mass Spectrometry: Applications in Inorganic Chemistry and Synthetic Polymer Chemistry», *J. Chem. Ed.*, **1996**, *73*, A162.

19. S. D. FUERSTENAU, W. H. BENNER, J. J. THOMAS, C. BRUGIDOU, B. BOTHNER y G. SIUZDAK, «Mass Spectrometry of an Intact Virus», *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 542.

20. Iones con carga múltiple se pueden convertir en iones predominantemente monocargados, haciéndolos pasar por una descarga en corona, entre la boquilla de un electronebulizador y el analizador de masas. Con un espectrómetro de tiempo de vuelo para medir valores altos de m/z, se simplifica enormemente el análisis de proteínas en forma de iones monocargados. D. D. EBELING, M. S. WESTPHALL, M. SCALF y L. M. SMITH, «Corona Discharge in Charge Reduction Electrospray Mass Spectrometry», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 5158.

21. C. Fenselau, «MALDI MS and Strategies for Protein Analysis», *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 661A; R. W. Nelson, D. Nedelkov y K. A. Tubbs, «Biomolecular Interaction Analysis Mass Spectrometry», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 405A; K. J. Wu y R. W. Odom, «Characterizing Synthetic Polymers by MALDI MS», *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 456A; J. J. Thomas, R. Bakhtiar y G. Siuzdak, «Mass Spectrometry in Viral Proteomics», *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, 179; A. P. Snyder, *Interpreting Protein Mass Spectra* (Washington, DC: American Chemical Society, 2000).

22. R. M. Whittal, L. M. Russon, S. R. Weinberger y L. Li, «Functional Wave Time-Lag Focusing Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization in a Time-of-Flight Mass Spectrometer: Improved Mass Accuracy», *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 2147.

23. F. He, C. L. Hendrickson y A. G. Marshall, «Baseline Mass Resolution of Peptide Isobars: A Record for Molecular Mass Resolution», *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 647.

24. Como referencias punteras, ver R. Chaler, J. O. Grimalt, C. Pelejero y E. Calvo, «Sensitivity Effects in $U_{37}^{k'}$ Paleotemperature Estimation by Chemical Ionization Mass Spectrometry», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 5892.

25. L. Charles y D. Pépin, «Electrospray Ion Chromatography-Tandem Mass Spectrometry of Oxyhalides at Sub-ppb Levels», *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 353.

26. J. D. Fassett y P. J. Paulsen, «Isotope Dilution Mass Spectrometry for Accurate Elemental Analysis», *Anal. Chem.*, **1989**, *61*, 643A. Como ejemplo de la potencia de la dilución isotópica se midieron concentraciones de vanadio de 0,4 ng/g con una precisión del 3%, en 2,5 mg de conchas de animales marinos microscópicos. [D. W. Hastings, S. R. Emerson y B. K. Nelson, «Determination of Picogram Quantities of Vanadium in Calcite by Isotope Dilution», *Anal. Chem.*, **1996**, *68*, 371].

Capítulo 23

1. R. P. Paradkar y R. R. Williams, «Micellar Colorimetric Determination of Dithizone Metal Chelates», *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 2752.

2. Para conocer un poco de historia de la cromatografía, ver L. S. Ettre, «The Birth of Partition Chromatography», *LC-GC*, **2001**, *19*, 506; L. S. Ettre, «The Story of Thin-Layer Chromatography», *LC-GC*, **2001**, *19*, 712; L. S. Ettre, «A. A. Zhuykhovitskii—A Russian Pioneer of Gas Chromatography», *LC-GC*, **2000**, *18*, 1148; V. R. Meyer, «Michael Tswett and His Method», *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 284A; Ya. I. Yashin, «History of Chromatography (1903-1993)», *Russian J. Anal. Chem.*, **1994**, *49*, 939; K. I. Sakodynskii, «Discovery of Chromatography by M. S. Tsvet», *Russian J. Anal. Chem.*, **1994**, *48*, 897; L. S. Ettre, «1991: A Year of Anniversaries in Chromatography: From Tswett to Partition Chromatography», *Am. Lab.*, enero 1992, p. 48C; L. S. Ettre, «1991: A Year of Anniversaries in Chromatography: GLPC and HPLC», *Am. Lab.*, diciembre 1992, p. 15.

3. J. P. Foley y J. G. Dorsey, «Equations for Calculation of Chromatographic Figures of Merit for Ideal and Skewed Peaks», *Anal. Chem.*, **1983**, *55*, 730; B. A. Bidlingmeyer y F. V. Warren, Jr., «Column Efficiency Measurement», *Anal. Chem.*, **1984**, *56*, 1583A.

4. J. C. Giddings, *Unified Separation Science* (New York: Wiley, 1991); S. J. Hawkes, «Modernization of the van Deemter Equation for Chromatographic Zone Dispersion», *J. Chem. Ed.*, **1983**, *60*, 393.

5. Para una simulación numérica de formas de banda sesgadas, ver S. Sugata y Y. Abe, «An Analogue Column Model for Nonlinear Isotherms: The Test Tube Model», *J. Chem. Ed.*, **1997**, *74*, 406; y B. R. Sundheim, «Column Operations: A Spreadsheet Model», *J. Chem. Ed.*, **1992**, *69*, 1003.

Capítulo 24

1. J. V. Hinshaw y L. S. Ettre, *Introduction to Open Tubular Gas Chromatography* (Cleveland, OH: Advanstar Communications, 1994); H. M. McNair y J. M. Miller, *Basic Gas Chromatography* (New York: Wiley, 1998); R. P. W. Scott, *Introduction to Analytical Gas Chromatography* (New York: Marcel Dekker, 1998); W. Jennings, E. Mittlefehldt y P. Stremple, *Analytical Gas Chromatography*, 2a ed. (San Diego, CA: Academic Press, 1997); R. L. Grob, ed., *Modern Practice of Gas Chromatography*, 3a ed. (New York: Wiley, 1995).

2. A. W. Wolrab describe demostraciones de clase de ambos tipos de cromatografía, «Lecture Experiments in Gas-Liquid Chromatography with a Simple Gas Chromatograph at Room Temperature», *J. Chem. Ed.*, **1982**, *59*, 1042; y C. E. Bricker, M. A. Taylor y K. E. Kolb, «Simple Classroom Demonstration of Gas Chromatography», *J. Chem. Ed.*, **1981**, *58*, 41.

3. L. S. Ettre, «Evolution of Capillary Columns for Gas Chromatography», *LC-GC*, **2001**, *19*, 48.

4. V. R. Meyer, «Amino Acid Racemization: A Tool for Fossil Dating», *Chemtech*, juliol 1992, p. 412. Para otra aplicación, ver T. F. Bidleman y R. L. Falconer, «Using Enantiomers to Trace Pesticide Emissions», *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, *33*, 206A.

5. A. M. Pollard y C. Heron, *Archaeological Chemistry* (Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1996), un libro muy bueno.

6. R. E. Majors, *LC-GC*, **1997**, *15*, 412; B. D. Wagner, P. J. MacDonald y M. Wagner, «Visual Demonstration of Supramolecular Chemistry: Fluorescence Enhancement upon Host-Guest Inclusion», *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 178; D. Díaz, I. Vargas-Baca y J. Graci-Mora, «β-Cyclodextrin Inclusion Complexes with Iodine», *J. Chem. Ed.*, **1994**, *71*, 708.

7. A. Berthod, W. Li y D. W. Armstrong, «Multiple Enantioselective Retention Mechanisms on Derivatized Cyclodextrin Gas Chromatographic Chiral Stationary Phases», *Anal. Chem.*, **1992**, *64*, 873.

8. J. Szejtli, «Utilization of Cyclodextrins in Industrail Products and Processes», *J. Mater. Chem.*, **1997**, *7*, 575.

9. E. N. Coker y P. J. Davis, «Experiments with Zeolites at the Secondary-School Level», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 1417.

10. En cromatogramas a temperatura programada con una entrada constante de presión, el caudal disminuye durante el análisis, porque la viscosidad del gas portador aumenta a medida que lo hace la temperatura. El efecto puede ser significativo (por ejemplo, un 30% de disminución de velocidad lineal a 200 °C aumenta la temperatura), de forma que una buena idea es poner la velocidad lineal inicial por encima del valor óptimo de forma que no disminuya demasiado por debajo del óptimo. Ecuaciones para calcular caudales en función de la temperatura y presión se encuentran en J. V. Hinshaw y L. S. Ettre, *Introduction to Open Tubular Gas Chromatography* (Cleveland, OH: Advanstar Communications, 1994); y L. S. Ettre y J. V. Hinshaw, *Basic Relationships of Gas Chromatography* (Cleveland, OH: Advanstar Communications, 1993).

11. A. N. Papas y M. F. Delaney, «Evaluation of Chromatographic Integrators and Data Systems», *Anal. Chem.*, **1987**, *59*, 55A.

12. B. Erickson, «Measuring Nitrogen and Phosphorus in the Presence of Hydrocarbons», *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 599A.

13. X.-J. Cai, P. C. Uden, E. Block, X. Zhang, B. D. Quimby y J. J. Sullivan, *J. Agric. Food Chem.*, **1994**, *42*, 2081.

14. J. Pawliszyn, *Solid Phase Microextraction* (New York: Wiley, 1997); S. A. S. Wercinski, ed., *Solid Phase Microextraction: A Practical Guide* (New York: Marcel Dekker, 1999); Z. Zhang, M. J. Yang y J. Pawliszyn, «Solid-Phase Microextraction», *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 844A.

15. S. Cram, «How to Develop, Validate y Troubleshoot Capillary GC Methods», American Chemical Society Short Course, 1996.

16. J. V. Hinshaw, «Strategies for GC Optimization: Software», *LC-GC*, **2000**, *18*, 1040. Este artículo, fácil de leer, proporciona ecuaciones para optimizar la cromatografía de gases isotérmica mediante una hoja de cálculo.

17. R. Sacks, C. Coutant y A. Grall, «Advancing the Science of Column Selectivity», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 525A.

18. J. J. Langenfeld, S. B. Hawthorne y D. J. Miller, «Quantitative Analysis of Fuel-Related Hydrocarbons in Surface Water and Wastewater by Solid-Phase Microextraction», *Anal. Chem.*, **1996**, *68*, 144.

Capítulo 25

1. L. R. Snyder, J. J. Kirkland y J. L. Glajch, *Practical HPLC Method Development* (New York: Wiley, 1997). Ésta es una fuente definitiva sobre el desarrollo del método.

2. S. Kromidas, *Practical Problem Solving in HPLC* (New York: Wiley, 2000); V. Meyer, *Practical High-Performance Liquid Chromatography*, 3a ed. (New York: Wiley, 1999); T. Hanai y R. M. Smith, *HPLC: A Practical Guide* (New York: Springer-Verlag, 1999); V. R. Meyer, *Pitfalls and Errors of HPLC in Pictures* (New York: Wiley, 1998); R. Eksteen, P. Schoenmakers y N. Miller, ed., *Handbook of HPLC* (New York: Marcel Dekker, 1998); U. D. Neue, *HPLC Columns: Theory, Technology and Practice* (New York: Wiley, 1997); A. Weston y P. R. Brown, *HPLC and CE* (San Diego, CA: Academic Press, 1997); L. R. Snyder, «HPLC— Past and Present», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 412A.

3. D. W. Armstrong y B. Zhang, «Chiral Stationary Phases for HPLC», *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 557A.

4. Para trabajar a pH altos con fase estacionaria basada en sílice, la temperatura no debe superar los 40 °C, y se deben usar tampones orgánicos en lugar de fosfato o carbonato y metanol en lugar de acetonitrilo como disolvente orgánico. [J. J. Kirkland, J. D. Martosella, J. W. Henderson, C. H. Dilks, Jr. y J. B. Adams, Jr., «HPLC of Basic Compounds at High pH with a Silica-Based Bidentate-C18 Bonded-Phase Column», *Am. Lab.*, noviembre 1999, p. 22.]

5. N. Tanaka, H. Kobayashi, K. Nakanishi, H. Minakuchi y N. Ishizuka, «Monolithic LC Columns», *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 421A; D. Lubda, K. Cabrera, W. Kraas, C. Schaefer y D. Cunningham, «New Developments in the Application of Monolithic HPLC Columns», *LC-GC*, **2001**, *19*, 1186; F. Rabel, K. Cabrera y D. Lubda, «Advancing Separation Science with Monolithic Silica HPLC Columns», *Am. Lab.*, diciembre 2000, p. 20.

6. P. Ross, «Porous Graphitic Carbon in HPLC», *LC-GC*, **2000**, *18*, 18. Para otra fase estacionaria robusta, ver C. J. Dunlap, C. V. McNeff, D. Stoll y P. W. Carr, «Zirconia Stationary Phases for Extreme Separations», *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 599A.

7. V. T. Lieu, «Simple Experiment for Demonstration of Phase Diagram of Carbon Dioxide», *J. Chem. Ed.*, **1996**, *73*, 837.

8. K. Anton y C. Berger (ed.), *Supercritical Fluid Chromatography with Packed Columns—Techniques and Applications* (New York: Marcel Dekker, 1998); T. A. Berger y W. H. Wilson, «Packed Column Supercritical Fluid Chromatography with 220 000 Plates», *Anal. Chem.*, **1993**, *65*, 1451.

9. Se debe lavar periódicamente las columnas de HPLC para impedir que se fijen impurezas de forma irreversible. Antes de lavar la columna analítica, se quita la precolumna, para que las impurezas no pasen a la columna analítica. El gel de sílice y las fases enlazadas con grupos ciano y diol se lavan (por este orden) con heptano, cloroformo, acetato de etilo, acetona, etanol y agua. A continuación, se invierte el orden, usando disolventes secos, para reactivar la columna. Usar volúmenes de cada disolvente diez veces mayor que la columna vacía. Las fases con grupos amino se lavan de la misma manera que las de gel de sílice, pero se usa amoníaco 0,5 M en lugar de agua. Las fases C18 y otras no polares se lavan con agua, acetonitrilo y cloroformo, y a continuación se invierte el orden. No basta lavar con ácido sulfúrico 0,5 M, y con agua. [F. Rabel y K. Palmer, *Am. Lab.*, agosto 1992, p. 65.] En los periodos que se interrumpen los análisis, las columnas de fase inversa se pueden guardar en metanol o en mezclas de disolvente agua-disolvente orgánico, que no contengan sales. Las columnas de fase normal se deben guardar en 2-propanol o hexano.

10. Y. Egi y A. Ueyanagi, «Ghost Peaks and Aerated Sample Solvent», *LC-GC*, **1998**, *16*, 112.

11. D. L. Warner y J. G. Dorsey, *LC-GC*, **1997**, *15*, 254.

12. J. W. Dolan, «How Much Is Too Much?», *LC-GC*, **1999**, *17*, 508.

13. H. Lingeman y W. J. M. Underberg, ed., *Detection-Oriented Derivatization Techniques in Liquid Chromatography* (New York: Marcel Dekker, 1990).

14. J. A. Koropchak, S. Sadain, X. Yang, L.-E. Magnusson, M. Heybroek, M. Anisimov y S. L. Kaufman, «Nanoparticle Detection Technology», *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 386A; M. J. Wilcox y R. Saari-Nordhaus, «A Sensitive, Flexible, Dual-Mode Evaporative Light Scattering Detector», *Am. Lab. News Ed.*, agosto 1998, p. 30; A. Kuch y R. Saari-Nordhaus, «Dual-Mode ELSD», *Am. Lab.*, marzo 2001, p. 61.

15. W. R. LaCourse, *Pulsed Electrochemical Detection in High-Performance Liquid Chromatography* (New York: Wiley, 1997).

16. El acetonitrilo se puede hidrolizar a acetato sódico, y una vez hidrolizado se puede tirar al desagüe: $CH_3CN + NaOH + H_2O \rightarrow CH_3CO_2Na + NH_3$. Los eluatos de acetonitrilo de cromatografía se diluyen hasta un 10% en volumen con agua. A 1,0 litro de CH_3CN al 10% en volumen, se añaden 475 mL de NaOH 10 M. La disolución se puede dejar a 20 °C durante 25 días en una vitrina, o calentar a 80 °C durante 70 minutos para reducir la concentración de CH_3CN a 0,025% en volumen. El hidrolizado se neutraliza con ácido antes de tirarlo al desagüe. [K. Gilomen, H. P. Stauffer y V. R. Meyer, *LC-GC*, **1996**, *14*, 56.]

17. El tetrahidrofurano se puede guardar al menos durante medio año sin que se oxide, añadiendole un 25% v de agua. [J. Zhao y P. W. Carr, «The Magic of Water in Tetrahydrofuran—Preventing Peroxide Formation», *LC-GC*, **1999**, *17*, 346.]

18. Para más información sobre cómo hacer separaciones en gradiente, ver la referencia 1 y J. W. Dolan, «The Scouting Gradient Alternative», *LC-GC*, **2000**, *18*, 478.

Capítulo 26

1. B. A. Kyereboah-Taylor, «Ultrapure Water for Ion Chromatography», *Am. Lab.*, agosto 1995, p. 24; B. M. Stewart y D. Darbouret, «Ultrapure Water for ICP-MS», *Am. Lab. News Ed.*, abril 1998, p. 36; A. De Chatellus, «Purification Media», *Am. Lab. News Ed.*, enero 1998, p. 8.

2. P. R. Haddad, «Ion Chromatography Retrospective», *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 266A; B. E. Erickson, «Ion Chromatography», *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 465A; P. K. Dasgupta, «Ion Chromatography», *Anal. Chem.*, **1992**, *64*, 775A; H. Small, «Modern Inorganic Chromatography», *Anal. Chem.*, **1983**, *55*, 235A; J. Weiss, *Ion Chromatography*, 2a ed. (New York: VCH, 1995); H. Small, *Ion Chromatography* (New York: Plenum Press, 1989).

3. Y. Liu, N. Avdalovic, C. Pohl, R. Matt, H. Dhillon y R. Kiser, «On-Line Acid and Base Eluent Generation System for Ion Chromatography», *Am. Lab.*, noviembre 1998, p. 48C.

4. A. Domínguez, A. Fernández, N. González, E. Iglesias y L. Montenegro, «Determination of Critical Micelle Concentration of Some Surfactants by Three Techniques», *J. Chem. Ed.*, **1997**, *74*, 1227; K. R. Williams y L. H. Tennant, «Micelles in the Physical/Analytical Chemistry Laboratory. Acid Dissociation of Neutral Red Indicator», *J. Chem. Ed.*, **2001**, *78*, 349; S. A. Tucker, V. L. Amszi y W. E. Acree, Jr., «Studying Acid-Base Equilibria in Two-Phase Solvent Media», *J. Chem. Ed.*, **1993**, *70*, 80.

5. M. A. Hervas y C. E. Fabara, «A Simple Demonstration of the Ion-Pairing Effect on the Solubility of Charged Molecules», *J. Chem. Ed.*, **1995**, *72*, 437.

6. L. R. Snyder, J. J. Kirkland y J. L. Glajch, *Practical HPLC Method Development* (New York: Wiley, 1997); J. W. Dolan, *LC-GC*, **1996**, *14*, 768.

7. T. W. Perkins, T. W. Root y E. N. Lightfoot, «Measuring Column Void Volumes with NMR», *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 3293.

8. C.-S. Wu, ed., *Column Handbook for Size Exclusion Chromatography* (San Diego, CA: Academic Press, 1999).

9. V. T. Remcho y Z. J. Tan, «MIPs as Chromatography Stationary Phases for Molecular Recognition», *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 248A; D. Kriz, O. Ramström y K. Mosbach, «Molecular Imprinting: New Possibilities for Sensor Technology», *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 345A; F. L. Dickert, P. Achatz y K. Halikias, «Double Molecular Imprinting for Improved Selectivity in the Detection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **2001**, *371*, 11.

10. R. B. Kotia, L. Li y L. B. McGown, «Separation of Nontarget Compounds by DNA Aptamers», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 827; I. German, D. D. Buchanan y R. T. Kennedy, «Aptamers as Ligands in Affinity Probe Capillary Electrophoresis», *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 4540.

11. R. Weinberger, *Practical Capillary Electrophoresis*, 2a ed. (San Diego, CA: Academic Press, 2000); T. Wehr, R. Rodríguez-Díaz y M. Zhu, *Capillary Electrophoresis of Proteins* (New York: Marcel Dekker, 1999); M. G. Khaledi, ed., *High Performance Capillary Electrophoresis: Theory, Techniques and Applications* (New York: Wiley, 1998); P. Camilleri, ed., *Capillary Electrophoresis: Theory and Practice* (Boca Raton, FL: CRC Press, 1998); J. P. Landers, *Handbook of Capillary Electrophoresis*, 2a ed. (Boca Raton, FL: CRC Press, 1997); J. R. Petersen y A. A. Mohammad, ed., *Clinical and Forensic Applications of Capillary Electrophoresis* (Totowa, NJ: Humana Press, 2001).

12. C. L. Cooper, «Capillary Electrophoresis: Theoretical and Experimental Background», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 343; C. L. Cooper y K. W. Whitaker, «Capillary Electrophoresis: Applications», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 347.

13. J. W. Jorgensen y K. D. Lukacs, «Zone Electrophoresis in Open Tubular Glass Capillaries», *Anal. Chem.*, **1981**, *53*, 1298.

14. Para una demostración de electroforesis, ver J. G. Ibáñez, M. M. Singh, R. M. Pike y Z. Szafran, «Microscale Electrokinetic Processing of Soils», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 634.

15. T. M. Olefirowicz y A. G. Ewing, «Capillary Electrophoresis in 2 and 5 μm Diameter Capillaries: Application to Cytoplasmic Analysis», *Anal. Chem.*, **1990**, *62*, 1872; Q. Xue y E. S. Yeung, «Variability of Intracellular Lactate Dehydrogenase Isoenzymes in Single Human Erythrocytes», *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 1175; K. Bächmann, H. Lochmann y A. Bazzanella, «Microscale Processes in Single Plant Cells», *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 645A; P. D. Floyd, L. L. Moroz, R. Gillette y J. V. Sweedler, «Capillary Electrophoresis Analysis of NO Synthase Related Metabolites in Single Neurons», *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 2243.

16. S. J. Lillard, D. T. Chiu, R. H. Scheller, R. N. Zare, S. E. Rodríguez-Cruz, E. R. Williams, O. Orwar, M. Sandberg y J. A. Lundqvist, «Separation and Characterization of Amines from Individual Atrial Gland Vesicles of *Aplysia californica*», *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 3517.

17. El flujo electroosmótico también se observa en los canales trazados en sustratos de polímeros por láser ultravioleta. Por lo que parece, se generan grupos funcionales cargados negativamente en la superficie del polímero fotolizado. [M. A. Roberts, J. S. Rossier, P. Bercier y H. Girault, «UV Laser Machined Polymer Substrates for the Development of Microdiagnostic Systems», *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 2035.]

18. J. D. Carbeck, I. J. Colton, J. Gao y G. M. Whitesides, «Protein Charge Ladders, Capillary Electrophoresis and the Role of Electrostatics in Biomolecular Recognition», *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 343.

19. C. T. Culbertson y J. W. Jorgenson, «Flow Counterbalanced Capillary Electrophoresis», *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 955.

20. M. T. Bowser, G. M. Bebault, X. Peng y D. D. Y. Chen, «Redefining the Separation Factor: Pathway to a Unified Separation Science», *Electrophoresis*, **1997**, *18*, 2928. Las ecuaciones 26.15 y 23.30 son equivalentes si $\left(\frac{\alpha - 1}{\alpha}\right)\left(\frac{k'_2}{1 + k'_{av}}\right) = \gamma - 1$. Se puede demostrar esto a partir de las definiciones de retención relativa (α) y de factor de capacidad (k'), advirtiendo que en picos muy cercanos (A y B), los dos factores de capacidad son prácticamente iguales, de modo que, $1 + k'_A \approx + k'_B$ y prácticamente igual a1 $1 + k'_{av}$.

21. H. Watley, «Making CE Work—Points to Consider», *LC-GC*, **1999**, *17*, 426.

22. M. Macka, P. Andersson y P. R. Haddad, «Changes in Electrolyte pH Due to Electrolysis During Capillary Zone Electrophoresis», *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 743.

23. A la longitud de onda de 190 nm, el fosfato a pH 7,2 presenta una absorbancia aproximadamente 3 veces mayor que la del borato a pH 9,2.

Los tampones de glicina, citrato, HEPES (tabla 10.2) y el TRIS (tabla 10.2) presentan una absorción importante en las proximidades de 210 nm. El tampón borato se debe preparar a partir de tetraborato sódico (Bórax, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), no a partir de ácido bórico, $B(OH)_3$, que tiene propiedades ácido-base algo distintas. Las impurezas del tampón borato que puedan absorber en ultravioleta se eliminan pasando la disolución a través de una columna de extracción en fase sólida de C18 (apartado 28.3)

24. Un detector amperométrico sensible a los disulfuros (R—S—S—R) en proteínas consta de un electrodo de Au amalgamado, que reduce los disulfuros a tioles (R—S—H), que a su vez reaccionan químicamente en un segundo electrodo amalgamado. El límite de detección es menos de 1 μM. [M. Zhong y S. M. Lunte, «Tubular-Wire Dual Electrode for Detection of Thiols and Disulfides by Capillary Electrophoresis/Electrochemistry», *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 251.]

25. M. Serwe y G. A. Ross, «Comparison of CE-MS and LC-MS for Peptide Samples», *LC-GC*, **2000**, *18*, 46.

26. E. S. Yeung y W. G. Kuhr, «Indirect Detection Methods for Capillary Separations», *Anal. Chem.*, **1991**, *63*, 275A; J. Ren y X. Huang, «Indirect Chemiluminescence Detection for Capillary Electrophoresis of Cations Using Co(III) as a Probe Ion», *Anal. Chem.*, **2001**, *731*, 2663; M. Macka, C. Johns, P. Doble y P. R. Haddad, «Indirect Photometric Detection in CE Using Buffered Electrolytes», *LC-GC*, **2001**, *19*, 38, 178.

27. Para una demostración en clase de micelas, ver C. J. Marzzacco, «The Effect of SDS Micelle on the Rate of a Reaction», *J. Chem. Ed.*, **1992**, *69*, 1024. Una práctica excelente para medir el coeficiente de distribución del analito entre la micela y el tampón se encuentra en C. P. Palmer, «Demonstrating Chemical and Analytical Concepts Using Electrophoresis and Micellar Electrokinetic Chromatography», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 1542.

28. Los disolventes orgánicos polares con electrolitos tales como *p*-toluensulfonato sódico son compatibles en electroforesis capilar. El electrolito de fondo no necesita ser una disolución acuosa. [P. B. Wright, A. S. Lister y J. G. Dorsey, «Behavior and Use of Nonaqueous Media Without Supporting Electrolyte in Capillary Electrophoresis and Capillary Electrochromatography», *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 3251; I. E. Valkó, H. Sirén y M.-L. Riekkola, *LC-GC*, **1997**, *15*, 560.

29. S. Li y S. G. Wever, «Separation of Neutral Compounds in Nonaqueous Solvents by Capillary Zone Electrophoresis», *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 3787.

30. W. Zhu y G. Vigh, «A Family of Single-Isomer, Sulfated γ-Cyclodextrin Chiral Resolving Agents for Capillary Electrophoresis», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 310.

31. J. Palmer, N. J. Munro y J. P. Landers, «A Universal Concept for Stacking Neutral Analytes in Micellar Capillary Electrophoresis», *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 1679; J. Palmer, D. S. Burji, N. J. Munro y J. P. Landers, «Electrokinetic Injection for Stacking Neutral Analytes in Capillary and Microchip Electrophoresis», *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 725.

32. J. P. Quirino y S. Terabe, «Approaching a Million-Fold Sensitivity Increase in Capillary Electrophoresis with Direct Ultraviolet Detection: Cation-Selective Exhaustive Injection and Sweeping», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 1023; J. P. Quirino y S. Terabe, «Exceeding 5000-Fold Concentration of Dilute Analytes in Micellar Electrokinetic Chromatography», *Science*, **1998**, *282*, 465; J. P. Quirino y S. Terabe, «Sweeping of Analyte Zones in Electrokinetic Chromatography», *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 1638.

33. R. Dadoo, R. N. Zare, C. Yan y D. S. Anex, «Advances in Capillary Electrochromatography: Rapid and High-Efficiency Separations of PAHs», *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 4787; L. A. Colón, Y. Guo y A. Fermier, «Capillary Electrochromatography», *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 461A; J.-R. Chen, R. N. Zare, E. C. Peters, F. Svec y J. J. Frechét, «Semipreparative Capillary Electrochromatography», *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 1987.

34. Un sistema de secuenciación de ADN puede leer 500 000 bases por día. J. P. Smith y V. Henson-Smith, «DNA Sequencers Rely on CE», *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 327A; O. Salas-Solano, E. Carrilho, L. Kotler, A. W. Miller, W. Goetzinger, Z. Sosic y B. L. Karger, «Routine DNA Sequencing of 1 000 Bases in Less Than One Hour», *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 3996.

35. D. Figeys y D. Pinto, «Lab-on-a-Chip: A Revolution in Biological and Medical Sciences», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 330A; C. H. Legge, «Chemistry Under the Microscope—Lab-on-a-Chip Technologies», *J. Chem. Ed.*, **2002**, *79*, 173; S. C. Jakeway, A. J. De Mello y E. L. Russell, «Miniaturized Total Analysis Systems for Biological Analysis», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **2000**, *366*, 525; N. A. Polson y M. A. Hayes, «Controlling Fluids in Small Places», *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 313A; D. L. Stokes, G. D. Griffin y T. Vo-Dinh, «Detection of *E. coli* Using a Microfluidics-Based Antibody Biochip Detection System», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **2001**, *369*, 295; G. M. Whitesides y A. D. Stroock, «Flexible Methods for Microfluidics», *Physics Today*, junio 2001, p. 42; J. Gao, J. Xu, L. E. Locascio y C. S. Lee, «Integrated Microfluidic System Enabling Protein Digestion, Peptide Separation y Protein Identification», *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 2648; S. Borman, «Let's Get Small», *Chem. Eng. News*, 2 abril 2001, p. 50; M. Freemantle, «Downsizing Chemistry», *Chem. Eng. News*, 22 febrero 1999, p. 27; A. Hilmi y J. H. T. Luong, «Micromachined Electrophoresis Chips with Electrochemical Detectors for Analysis of Explosive Compounds in Soil and Groundwater», *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, *34*, 3046; C. T. Culbertson, S. C. Jacobson y J. M. Ramsey, «Microchip Devices for High-Efficiency Separations», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 5814.

36. J. Wang, B. Tian y E. Sahlin, «Integrated Electrophoresis Chips/Amperometric Detection with Sputtered Gold Working Electrodes», *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 3901; A. T. Wooley, K. Lao, A. N. Glazer y R. A. Mathies, «Capillary Electrophoresis Chips with Integrated Electrochemical Detection», *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 684; J. R. Webster, M. A. Burns, D. T. Burke y C. H. Mastrangelo, «Monolithic Capillary Electrophoresis Device with Integrated Fluorescence Detector», *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 1622; Y. Deng, H. Zhang y J. Henion, «Chip-Based Quantitative Capillary Electrophoresis/Mass Spectrometry Determination of Drugs in Human Plasma», *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 1432; J. Kameoka, H. G. Craighead, H. Zhang y J. Henion, «A Polymeric Microfluidic Chip for CE/MS Determination of Small Molecules», *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 1935.

37. Datos tomados de A. W. Moore, Jr., S. C. Jacobson y J. M. Ramsey, «Microchip Separations of Neutral Species via Micellar Electrokinetic Capillary Chromotography», *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 4184.

38. El pH óptimo para separar cationes es pK + 0,30: K. K.-C. Yeung y C. A. Lucy, «Isotopic Separation of [^{14}N]- and [^{15}N]Aniline by Capillary Electrophoresis Using Surfactant-Controlled Reversed Electroosmotic Flow», *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 3286.

Capítulo 27

1. T. W. Richards, *Chem. Rev*., **1925**, *1*, 1. Para conocer un poco más de los análisis gravimétricos y titulométricos, ver C. M. Beck II, «Classical Analysis: A Look at the Past, Present and Future», *Anal. Chem*., **1994**, *66*, 225A; I. M. Kolthoff, «Analytical Chemistry in the U.S.A. in the First Quarter of This Century», *Anal. Chem*., **1994**, *66*, 241A; D. T. Burns, «Highlights in the History of Quantitation in Chemistry», *Fresenius J. Anal. Chem*., **1990**, *337*, 205; L. Niiniströ, «Analytical Instrumentation in the 18th Century», *Fresenius J. Anal. Chem*., **1990**, *337*, 213; R. Stanley, *Lab. Prac*., **1987**, *36*, 27.

2. Y. Gélinas, A. Kruschevska y R. M. Barnes, «Determination of Total Iodine in Nutritional Samples by ICP-MS Following Combustion with Oxygen», *Anal. Chem*., **1998**, *70*, 1021.

3. Para una práctica con coloides, ver C. D. Keating, M. D. Musick, M. H. Keefe y M. J. Natan, «Kinetics and Thermodynamics of Au Colloid Monolayer Self Assembly», *J. Chem. Ed*., **1999**, *76*, 949.

4. El tubo de celulosa tal como el número 3787 del catálogo de la casa A. H. Thomas Co., P. O. Box 99, Swedesboro, NJ 08085-0099, es adecuado para esta demostración.

5. M. Suzuki, «The Movement of Molecules and Heat Energy: Two Demonstrative Experiments», *J. Chem. Ed*., **1993**, *70*, 821.

6. K. W. M. Siu y S. S. Berman, «Determination of Selenium(IV) in Seawater by Gas Chromatography After Coprecipitation with Hydrous Iron(III) Oxide», *Anal. Chem*., **1984**, *56*, 1806.

7. K. G. Karthikeyan, H. A. Elliott y F. S. Cannon, «Adsorption and Coprecipitation of Cu with Hydrous Oxides of Fe and Al», *Environ. Sci. Technol*., **1997**, *31*, 2721; M. A. Sørensen, M. M. Stackpoole, A. I. Frenkel, B. K. Bordia, G. V. Korshin y T. H. Christensen, «Aging of Iron (Hydr)oxides by Heat Treatment and Effects on Heavy Metal Binding», *Environ. Sci. Technol*., **2000**, *34*, 3991.

8. G. W. Latimer, Jr., «Piperazine as the Diacetate», *J. Chem. Ed*., **1966**, *43*, 148; G. R. Bond, *Anal. Chem*., **1962**, *32*, 1332.

9. E. Pella, «Elemental Organic Analysis. 1. Historical Developments», *Am. Lab*., febrero 1990, p. 116; «Elemental Organic Analysis. 2. State of the Art», *Am. Lab*., agosto 1990, p. 28.

10. K. Russe, H. Kipphardt y J. A. C. Broekaert, «Determination of Main and Minor Components of Silicon Based Materials by Combustion with F_2», *Anal. Chem*., **2000**, *72*, 3875.

11. R. W. Ramette, «Stoichiometry to the Rescue (a Calculation Challenge)», *J. Chem. Ed*., **1988**, *65*, 800.

12. F. Torrades y M. Castellví, «Spectrophotometric Determination of Cl^- in $BaSO_4$ Precipitate», *Fresenius J. Anal. Chem*., **1994**, *349*, 734.

Capítulo 28

1. P. Gy, *Sampling for Analytical Purposes* (Chichester, GB: Wiley, 1998); B. B. Kebbekus y S. Mitra, *Environmental Chemical Analysis* (Londres: Blackie, 1998); N. T. Crosby y I. Patel, *General Principles of Good Sampling Practice* (Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1995); K. G. Carr-Brion y J. R. P. Clarke, *Sampling Systems for Process Analysis*, 2a ed. (Oxford: Butterworth-Heinemann, 1996); L. H. Keith, *Environmental Sampling and Analysis: A Practical Guide* (Chelsea, MI: Lewis Publishers, 1991).

2. Se pueden conseguir procedimientos y diseños de cómo obtener pequeñas muestras representativas a partir de grandes muestras heterogéneas. Ver R. F. Cross, «Reducing Sample Size and Obtaining Representative Samples», *LC-GC*, **2000**, *18*, 468; R. Smith y G. V. James, *The Sampling of Bulk Materials* (Londres: Royal Society of Chemistry, 1981).

3. D. T. Sawyer, A. Sobkowiak y J. L. Roberts, Jr., *Electrochemistry for Chemists*, 2a ed. (New York: Wiley, 1995), p. 262.

4. R. P. Mason y K. A. Sullivan, «Mercury in Lake Michigan», *Environ. Sci. Technol*., **1997**, *31*, 942.

5. G. Benoit, K. S. Hunter y T. F. Rozan, «Sources of Trace Metal Contamination Artifacts During Collection, Handling and Analysis of Freshwaters», *Anal. Chem*., **1997**, *69*, 1006.

6. R. E. Thiers, *Methods of Biochemical Analysis*, D. Glick, ed., vol. 5 (New York: Interscience, 1957), p. 274.

7. B. Kratochvil y J. K. Taylor, «Sampling for Chemical Analysis», *Anal. Chem*., **1981**, *53*, 924A; H. A. Laitinen y W. E. Harris, *Chemical Analysis*, 2a ed. (New York: McGraw-Hill, 1975), cap. 27; S. K. Thompson, *Sampling* (New York: Wiley, 1992).

8. J. E. Vitt y R. C. Engstrom, «Effect of Sample Size on Sampling Error», *J. Chem. Ed*., **1999**, *76*, 99; R. D. Guy, L. Ramaley y P. D. Wentzell, «Experiment in the Sampling of Solids for Chemical Analysis», *J. Chem. Ed*., **1998**, *75*, 1028. Demostracions: M. R. Ross, «A Classroom Exercise in Sampling Technique», *J. Chem. Ed*., **2000**, *77*, 1015; J. R. Hartman, «In-Class Experiment on the Importance of Sampling Techniques and Statistical Analysis of Data», *J. Chem. Ed*., **2000**, *77*, 1017.

9. D. C. Bogen, *Treatise on Analytical Chemistry*, 2a ed.; P. J. Elving, E. Grushka y I. M. Kolthoff, ed., parte I, vol. 5 (New York: Wiley, 1982), cap. 1; E. C. Dunlop y C. R. Ginnard, ibíd., cap. 2.

10. Procedimientos para materiales inorgánicos los hay descritos en B. D. Zehr, «Development of Inorganic Microwave Dissolutions», *Am. Lab*., diciembre 1992, p. 24. Si voleu consultar un tesaurus de procediments per a microones, ver H. M. Kingston y S. J. Haswell, *Microwave-Enhanced Chemistry* (Washington, DC: American Chemical Society, 1997).

11. B. D. Zehr, J. P. VanKuren y H. M. McMahon, «Inorganic Microwave Digestions Incorporating Bases», *Anal. Chem*., **1994**, *66*, 2194.

12. Para prácticas de estudiantes, ver R. G. Freeman y D. L. McCurdy, «Using Microwave Sample Decomposition in Undergraduate Analytical Chemistry», *J. Chem. Ed*., **1998**, *75*, 1033.

13. P. Aysola, P. Anderson y C. H. Langford, «Wet Ashing in Biological Samples in a Microwave Oven Under Pressure Using Poly(tetrafluoroethylene) Vessels», *Anal. Chem*., **1987**, *59*, 1582.

14. M. Rehkämper, A. N. Halliday y R. F. Wentz, «Low-Blank Digestion of Geological Samples for Pt-Group Analysis Using a Modified Carius Tube Design», *Fresenius J. Anal. Chem*., **1998**, *361*, 217.

15. A. A. Schilt, *Perchloric Acid and Perchlorates* (Columbus, OH: G. F. Smith Chemical Co., 1979).

16. C. Walling, «Intermediates in the Reactions of Fenton Type Reagents», *Acc. Chem. Res*., **1998**, *31*, 155; P. A. MacFaul, D. D. M. Wayner y K. U. Ingold, «A Radical Account of ‘Oxygenated

Fenton Chemistry'», *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 159; D. T. SAWYER, A. SOBKOWIAK y T. MATSUSHITA, «Oxygenated Fenton Chemistry», *Acc. Chem. Res.*, **1996**, *29*, 409.

17. L. PING y P. K. DASGUPTA, «Determination of Total Mercury in Water and Urine by a Gold Film Sensor Following Fenton's Reagent Digestion», *Anal. Chem.*, **1989**, *61*, 1230.

18. G. LEBLANC, «Microwave-Accelerated Techniques for Solid Sample Extraction», *LC-GC*, **1999**, *17*, S30 (suplemento junio 1999).

19. L. T. TAYLOR, *Supercritical Fluid Extraction* (New York: Wiley, 1996); C. L. PHELPS, N. G. SMART y C. M. WAI, «Past, Present and Possible Future Applications of Supercritical Fluid Extraction Technology», *J. Chem. Ed.*, **1996**, *73*, 1163; M. E. P. MCNALLY, «Advances in Environmental SFE», *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 308A; L. T. TAYLOR, «Strategies for Analytical SFE », *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 364A.

20. Y. LIN y C. M. WAI, «Supercritical Fluid Extraction of Lanthanides with Fluorinated β-Diketones and Tributyl Phosphate», *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 1971.

21. S. LIANG y D. C. TILOTTA, «Extraction of Petroleum Hydrocarbons from Soil Using Supercritical Argon», *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 616.

22. E. M. THURMAN y M. S. MILLS, *Solid-Phase Extraction: Principles and Practice* (New York: Wiley, 1998); N. J. K. SIMPSON, *Solid-Phase Extraction* (New York: Marcel Dekker, 2000).

23. C. CRESCENZI, S. BAYOUDH, P. A. G. CORMACK, T. KLEIN y K. ENSING, «Determination of Clenbuterol in Bovine Liver by Combining Matrix Solid-Phase Dispersion and Molecularly Imprinted Solid-Phase Extraction Followed by Liquid Chromatography/Mass Spectrometry», *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 2171; W. M. MULLETT, P. MARTIN y J. PAWLISZYN, «In-Tube Molecularly Imprinted Polymer Solid-Phase Microextraction for the Selective Determination of Propranolol», *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 2383; N. MASQUÉ, R. M. MARCÉ, F. BORRULL, P. A. G. CORMACK y D. C. SHERRINGTON, «Synthesis and Evaluation of a Molecularly Imprinted Polymer for Solid-Phase Extraction of 4-Nitrophenol from Environmental Water», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 4122.

24. R. HITES y V. S. ONG, *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, *29*, 1259.

25. J. W. WONG, K. K. NGIM, T. SHIBAMOTO, S. A. MABURY, J. P. EISERICH y H. C. H. YEO, «Determination of Formaldehyde in Cigarette Smoke», *J. Chem. Ed.*, **1997**, *74*, 1100. Otro ejemplo puede ser el análisis de nitritos (NO_2^-) en aguas naturales, basado en su reacción con 2,4-dinitrofenilhidracina para dar una azida ($R—N_3$) que se mide por HPLC con detección UV a 307 nm. [R. J. KIEBER y P. J. SEATON, «Determination of Subnanomolar Concentrations of Nitrite in Natural Waters», *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 3261.]

Capítulo 29

1. F. M. GARFIELD, E. KLESTA y J. HIRSCH, *Quality Assurance Principles for Analytical Laboratories*, 3a ed. (Gaithersburg, MD: AOAC International, 2000). J. KENKEL, *A Primer on Quality in the Analytical Laboratory* (Boca Raton, FL: Lewis Press, 1999); F. E. PRICHARD, *Quality in the Analytical Chemistry Laboratory* (New York: Wiley, 1995); J. K. TAYLOR, *Quality Assurance of Chemical Measurements* (Chelsea, MI: Lewis Publishers, 1987).

2. C. HOGUE, «Chucking the Environmental Analysis 'Cookbook'», *Chem. Eng. News*, 12 junio 2000, p. 32.

3. E. MORGAN, *Chemometrics: Experimental Design* (Chichester, GB: Wiley, 1991); D. L. MASSART, A. DIJKSTRA y L. KAUFMAN, *Evaluation and Optimization of Laboratory Methods and Analytical Procedures* (Amsterdam: Elsevier, 1978); P. J. OLES, «Fractional Factorial Experimental Design as a Teaching Tool for Quantitative Analysis», *J. Chem. Ed.*, **1998**, *75*, 357; D. HARVEY, *Modern Analytical Chemistry* (Boston: McGraw-Hill, 2000), cap. 14; R. STOLZBERG, «Screening and Sequential Experimentation: Simulations and Flame Atomic Absorption Spectrometry Experiments», *J. Chem. Ed.*, **1997**, *74*, 216; S. N. DEMING, «Quality by Design», *Chemtech*, noviembre 1992, p. 666; J. A. PALASOTA y S. N. DEMING, «Central Composite Experimental Designs», *J. Chem. Ed.*, **1992**, *69*, 560; J. van RYSWYK y G. R. van HECKE, «Attaining Optimum Conditions», *J. Chem. Ed.*, **1991**, *68*, 878; R. S. STRANGE, «Introduction to Experimental Design for Chemists», *J. Chem. Ed.*, **1990**, *67*, 113; G. E. P. BOX, W. G. HUNTER y J. S. HUNTER, *Statistics for Experimenters: An Introduction to Design Data Analysis and Model Building* (New York: Wiley, 1978). Para ejemplos de diseño experimental, ver M. J. VÁZQUEZ, A. M. CARRO, R. A. LORENZO y R. CELA, «Optimization of Methylmercury Microwave-Assisted Extraction from Aquatic Sediments», *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 221; y M. VEGA, R. PARDO, E. BARRADO, M. A. de la FUENTE y J. L. del VALLE, «Taguchi Experimental Design for Trace Metal Analysis», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1994**, *350*, 139.

4. S. N. DEMING y S. L. MORGAN, «Simplex Optimization of Variables in Analytical Chemistry», *Anal. Chem.*, **1973**, *45*, 278A; D. J. LEGGETT, «Instrumental Simplex Optimization», *J. Chem. Ed.*, **1983**, *60*, 707; S. SANGSILA, G. LABINAZ, J. S. POLAND y G. W. VANLOON, «Sequential Simplex Optimization of an Atomic Absorption Analysis Procedure», *J. Chem. Ed.*, **1989**, *66*, 351; D. BETTERIDGE, A. P. WADE y A. G. HOWARD, «Reflections on the Modified Simplex», *Talanta*, **1985**, *32*, 709, 723. Para ejemplos de diseño experimental con símplex, ver J. A. CROW y J. P. FOLEY, «Optimization of Separations in Supercritical Fluid Chromatography», *Anal. Chem.*, **1990**, *62*, 378; y A. F. FELL, T. A. G. NOCTOR, J. E. MAMA y B. J. CLARK, «Optimization of Drug Enantiomer Separation in Chiral High-Performance Liquid Chromatography», *J. Chromatog.*, **1988**, *434*, 377; ver también F. H. WALTERS y G. GÓMEZ, «A Two Factor Simplex Optimization of an Ion Pair Liquid Chromatographic Separation», *Anal. Lett.*, **1986**, *19*, 1787.

5. J. M. GREEN, «A Practical Guide to Analytical Method Validation», *Anal. Chem.*, **1996**, *68*, 305A; H. FABRE y K. D. ALTRIA, «Key Points for Validating CE Methods, Particularly in Pharmaceutical Analysis», *LC-GC*, **2001**, *19*, 498.

6. W. HORWITZ, L. R. KAMPS y K. W. BOYER, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **1980**, *63*, 1344; W. HORWITZ, «Evaluation of Analytical Methods Used for Regulation of Foods and Drugs», *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 67A; P. HALL y B. SELINGER, «A Statistical Justification Relating Interlaboratory Coefficients of Variation with Concentration Levels», *Anal. Chem.*, **1989**, *61*, 1465, y R. ALBERT y W. HORWITZ, «A Heuristic Derivation of the Horwitz Curve», *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 789.

7. J. VIAL y A. JARDY, «Experimental Comparison of the Different Approaches to Estimate LOD and LOQ of an HPLC Method», *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 2672; G. L. LONG y J. D. WINEFORDNER, «Limit of Detection», *Anal. Chem.*, **1983**, *55*, 713A; W. R. PORTER, «Proper Statistical Evaluation of Calibration Data», *Anal. Chem.*, **1983**, *55*, 1290A; S. GEIß y J. W. EINMAX, «Comparison of Detection Limits in Environmental Analysis», *Fresenius J. Anal. Chem.*, **2001**, *370*, 673; M. E. ZORN, R. D. GIBBONS y W. C. SONZOGNI, «Evaluation of Approximate Methods for Calculating the Limits of Detection and Limit of Quantitation», *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, *33*,

2291; J. D. Burdge, D. L. MacTaggart y S. O. Farwell, «Realistic Detection Limits from Confidence Bands», *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 434; S. N. Ketkar y T. J. Bzik, «Calibration of Analytical Instruments. Impact of Nonconstant Variance in Calibration Data», *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 4762; P. W. J. M. Boumans, «Detection Limits and Spectral Interferences in Atomic Emission Spectrometry», *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 459A.

8. V. A. Fassel *et al.*, «Nomenclature, Symbols, Units and Their Usage in Spectrochemical Analysis—II. Data Interpretation», *Spectrochim. Acta*, **1978**, *33*, 241; H. Kaiser, «Foundations for the Critical Discussions of Analytical Methods», *Spectrochim. Acta*, **1978**, *33*, 551.

9. Cita tomada de C. E. Eisenhart explicada a J. K. Taylor, «Quality Assurance of Chemical Measurements», *Anal. Chem.*, **1981**, *53*, 1588A.

Glosario

ablación Vaporización de un pequeño volumen de un material mediante un pulso de láser.

abscisa Eje horizontal (*x*) de un gráfico.

absorbancia, *A* Se define $A = \log (P_0/P)$, donde P_0 es la potencia radiante de la luz que incide en la muestra por una cara, y P es la potencia radiante que emerge por la cara opuesta. También se llama *densidad óptica*.

absorción Captación de una sustancia en el interior de otra sustancia.

Véase también *adsorción*.

absortancia, *a* Fracción de la potencia radiante que es absorbida por una muestra.

absortividad molar, ε Constante de proporcionalidad en la ley de Beer: $A = \varepsilon bc$, donde A es la aborbancia, b el camino óptico y c la molaridad de la especie absorbente. También se llama *coeficiente de extinción*.

aceptor de protones Una base de Brønsted-Lowry: una molécula que se combina con H^+.

acidez En aguas naturales, cantidad de ácido carbónico y otros ácidos disueltos que reaccionan con bases fuertes, cuando se lleva el pH de la muestra a pH 8,3. Se expresan en milimoles de OH^- necesarios para elevar el pH de un litro de agua a 8,3.

ácido Sustancia que aumenta la concentración de H^+ cuando se añade al agua.

ácido carboxílico Molécula con la estructura general RCO_2H, donde R es cualquier grupo de átomos.

ácido de Brønsted-Lowry Dador de protones (ion hidrógeno).

ácido de Lewis Sustancia que puede formar un enlace químico por compartición de un par de electrones dados por otra especie.

ácido débil El que tiene constante de disociación pequeña.

ácido diprótico Ácido que puede dar dos protones.

ácido etilendiaminotetraacético Véase *EDTA*.

ácido fuerte El que está completamente disociado (en H^+) en agua.

ácido poliprótico Compuestos capaz de dar de un protón.

actividad, a_x Valor que sustituye a la concentración en la expresión termodinámica correcta de la constante de equilibrio. La actividad de X viene dada por $a_X = [X]\gamma_X$, on γ_X, donde γ_X es el coeficiente de actividad y [X] la concentración de X.

acuoso En agua (por ejemplo, disolución acuosa).

adaptador de flujo Dispositivo regulable, semejante a un émbolo, que se puede usar a ambos lados de un lecho cromatográfico para mantener el lecho y minimizar el espacio muerto que recorre el líquido fuera de la columna.

adición de patrón Técnica consistente en medir primero la señal analítica debida a la muestra problema, y después el aumento de señal debida a una cantidad conocida de analito añadida. Suponiendo respuesta lineal, es posible calcular cuánto analito había en la muestra problema.

adsorción Fijación de una sustancia en la superficie de otra sustancia. Véase también *absorción*.

adsorción específica Interacción de ciertas moléculas con una superficie por fuerzas de Van der Waals o fuerzas electrostáticas.

aducto El producto formado cuando un ácido de Lewis se combina con una base de Lewis.

aerosol Suspensión de partículas muy finas, líquidas o sólidas, en aire o en un gas. Ejemplos: niebla y humo.

agente complejante auxiliar Especie, como el amoniaco, que se añade a una disolución para estabilizar a otra especie y mantenerla en disolución. Se enlaza de forma suficientemente lábil para que sea desplazada por el valorante.

agente enmascarante Reactivo que reacciona selectivamente con uno o más componentes de una disolución para evitar que éstos interfieran en el análisis químico.

agente liberador En espectroscopia atómica, sustancia que impide una interferencia química.

agente oxidante Sustancia que toma electrones en una reacción química.

agente reductor Sustancia que da electrones en una reacción química.

agua desionizada Agua que ha pasado a través de un intercambiador catiónico, en forma de H^+, y un intercambiador aniónico en forma de OH^-, para eliminar los iones de la disolución.

agua regia Mezcla 3:1 (vol/vol) de HCl concentrado (37% p) y HNO_3 concentrado (70% p).

aguas madres Disolución donde cristaliza una sustancia.

alcalinidad En aguas naturales, cantidad de base (principalmente, HCO_3^-, CO_3^{2-} y OH^-) que reacciona con un ácido fuerte cuando se lleva el pH a 4,5. Se expresa como la cantidad de H^+ necesaria para llevar el pH de 1 litro de agua a 4,5.

alícuota Una porción.

altura de plato, *H* La longitud de una columna cromatográfica dividida por el número de platos teóricos en la columna.

altura de plato reducida En cromatografía, el cociente altura de plato/d, donde en numerador es la altura equivalente de plato teórico y el denominador es el diámetro de las partículas de la fase estacionaria.

altura equivalente a un plato teórico (HETP) Longitud de una columna cromatográfica dividida por el número de platos teóricos de la columna.

amalgama Aleación de mercurio con otro metal.

amina Compuesto de fórmula general RNH_2, R_2NH o R_3N, donde R es cualquier agrupación de átomos.

aminoácido Uno de los 20 bloques constitutivos de las proteínas, de estructura general



donde R es un sustituyente distinto en cada aminoácido.

amortiguación (*quenching*) Disminución de la emisión de una molécula excitada por transferencia de energía a otra molécula llamada amortiguador.

amperio, A Corriente que produce una fuerza exactamente igual a 2×10^{-7} N/m cuando circula por dos conductores paralelos, «infinitamente» largos y de sección despreciable, separados entre sí 1 m en el vacío.

amperometría Medida de la corriente eléctrica con fines analíticos.

amplitud de modulación En polarografía de impulsos, tamaño del impulso de voltaje.

análisis cualitativo Proceso de identificación de los constituyentes de una sustancia.

análisis cuantitativo Proceso de medida de la cantidad que hay de cada constituyente en una muestra.

análisis de Fourier Descomposición de una función en una serie infinita de términos de senos y cosenos. Como cada término representa una cierta frecuencia o longitud de onda, el análisis de Fourier descompone una función en las frecuencias o longitudes de onda que la componen.

análisis de redisolución Técnica polarográfica muy sensible que consiste en concentrar el analito presente en una disolución diluida mediante reducción en una gota de Hg, y luego analizarla por polarografía durante el proceso de redisolución anódica.

análisis de trazas Análisis químico de cantidades muy pequeñas de analito, típicamente ppm o menos.

análisis de varianza Herramienta estadística usada para discriminar el error aleatorio total de las contribuciones de las distintas fuentes de error.

análisis electrogravimétrico Técnica de análisis cuantitativo basada en la masa de un depósito electrolítico.

análisis espectrofotométrico Cualquier método basado en la absorción, emisión o dispersión de la luz usado para medir concentraciones químicas.

análisis gravimétrico Cualquier método analítico basado en la medida de la masa de una sustancia (como un precipitado) para llevar a cabo un análisis.

análisis por activación neutrónica Técnica basada en la observación de la radiación procedente de una muestra, que ha sido bombardeada con neutrones lentos. La radiación da información cualitativa y cuantitativa de la muestra.

análisis por combustión Técnica que consiste en calentar una muestra en atmósfera de O_2 para oxidarla a CO_2 y H_2O, que se recogen y pesan, o se miden por cromatografía de gases. Con algunas modificaciones, se puede determinar también N, S y halógenos.

análisis por inyección en flujo Técnica analítica que consiste en inyectar la muestra en una corriente. También se pueden inyectar otros reactivos en la corriente, y al final se mide alguna propiedad, como la absorción de luz. Como la muestra se dispersa a medida que pasa, se pueden medir diferentes concentraciones de la muestra en diferentes partes de la banda cuando llegue al detector.

análisis potenciométrico de disolución Técnica basada en la concentración electroquímica del analito en un electrodo de trabajo a un potencial controlado. A continuación, se desconecta el potenciostato, y se mide el voltaje del electrodo de trabajo en función del tiempo, mientras lo disuelve de nuevo, por oxidación o reducción, una especie que se encuentra en la disolución. El tiempo necesario para alcanzar el punto final potenciométrico es proporcional a la cantidad de analito.

análisis termogravimétrico Técnica basada en la medida de la masa de una sustancia a medida que se calienta. Las variaciones de masa reflejan la descomposición de una sustancia, de ordinario en productos bien definidos.

análisis volumétrico Técnica basada en la medida del volumen de un reactivo que se necesita para reaccionar con el analito.

analito Especie que se analiza.

ancho de banda De ordinario, intervalo de longitudes de onda, o de frecuencias, de una banda de absorción o de emisión a la mitad de la altura del pico. También significa la anchura de la radiación que sale de la rendija de salida de un monocromador.

anhidro Adjetivo que califica una sustancia a la cual se le ha extraído el agua.

anillos más dobles enlaces El número de anillos más dobles enlaces en una molécula de fórmula $C_cH_hN_nO_x$ es $c - h/2 + n/2 + 1$, donde c incluye todos los átomos del grupo 14 (C, Si, etc, que todos ellos forman cuatro enlaces), h incluye a H y a halógenos (que forman un enlace), y n el número de átomos del grupo 15 (N, P, As, etc., que forman tres enlaces). Los átomos del grupo 16 (que forman dos enlaces) no afectan al resultado.

anión carboxilato (RCO_2^-) La base conjugada de un ácido carboxílico.

ánodo Electrodo donde tiene lugar la oxidación.

anolito Disolución presente en el compartimiento anódico de una celda electroquímica.

anticuerpo Proteína producida por un organismo para secuestrar moléculas extrañas y marcarlas para su destrucción.

antígeno Molécula que es extraña a un organismo y que provoca la producción de anticuerpos.

antilogaritmo El antilogaritmo de a es b si $10^a = b$.

apilamiento (*stacking*) En electroforesis, concentración de un electrolito diluido en una banda estrecha, por acción de un campo eléctrico. Este fenómeno se debe a que el campo eléctrico es más fuerte en electrolitos diluidos que en un electrolito más concentrado.

aptámero Trozo corto (de 15 a 40 pares de bases) de DNA (ácido desoxirribonucleico) o RNA (ácido ribonucleico), de hebra sencilla o doble, que se une fuertemente a una molécula seleccionada.

atmósfera, atm Por definición es una presión de 101 325 Pa. También es igual a la presión ejercida por una columna de Hg de 760 mm de altura en la superficie de la tierra.

atmósfera iónica Región de la disolución alrededor de un ion o de una partícula cargada. Contiene un exceso de iones de carga opuesta.

atomización Proceso de descomposición de un compuesto en sus átomos a alta temperatura.

átomo-gramo Cantidad de un elemento que contiene un número de átomos igual al número de Avogadro. Es lo mismo que un mol del elemento.

atrapamiento de disolvente Véase *condensación de disolvente*.

atrapamiento en frío Véase *concentración en frío*.

autoabsorción En espectroscopia atómica de absorción de llama, en la parte exterior de la llama, más fría, hay una menor concentración de átomos en estado excitado que en el interior de la llama, que se encuentra a mayor temperatura. Los átomos fríos pueden absorber la emisión procedente de los calientes, y así disminuir la señal observada.

autoprotólisis Reacción de un disolvente neutro que consiste en la transferencia de un protón entre moléculas de la misma especie de forma que se producen iones; por ejemplo, $CH_3OH + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OH_2^+ + CH_3O^-$.

azeótropo Destilado producido por dos líquidos. Es de composición constante y contiene las dos sustancias.

balance de cargas Igualdad de la suma de las cargas positivas y la suma de las cargas negativas, existentes en una disolución. También se llama *ajuste de cargas*.

balance de masas Principio que afirma que la suma de moles de un analito en todas sus formas presentes en disolución debe ser igual a los moles del elemento con que se preparó la disolución.

balanza electrónica Balanza que usa un servomotor electromagnético para equilibrar la carga puesta sobre el platillo. La masa de la carga es proporcional a la corriente necesaria para restablecer el equilibrio.

balanza mecánica Balanza cuya cruz oscila sobre un punto de apoyo. Se usan masas estándar para medir la masa de una muestra.

banda de conducción Niveles de energía que contienen los electrones de conducción de un semiconductor.

banda de valencia Niveles de energía que contienen los electrones de valencia en un semiconductor. Los electrones de estos niveles están localizados en enlaces químicos.

base Sustancia que reduce la concentración de H^+ cuando se añade al agua.

base de Brønsted-Lowry Aceptor de protones.

base de Lewis Sustancia que puede formar un enlace químico por compartición de un par de electrones con otra especie.

base débil La que tiene constante de disociación pequeña.

base fuerte La que está completamente disociada (en HO^-) en agua.

base poliprótica Compuesto capaz de aceptar más de un protón.

bicapa Membrana de estructura bidimensional formada por un tensioactivo en el cual las cabezas polares o iónicas están dirigidas hacia fuera y las colas no polares hacia adentro.

bicapa lipídica Doble capa formada por moléculas que contienen grupos de cabeza hidrófilos y colas hidrófobas. Las colas de dos capas se asocian entre sí, mientras que los grupos de cabeza se dirigen al disolvente acuoso.

biosensor Dispositivo que usa componentes biológicos tales como enzimas, anticuerpos o DNA, en combinación con señales eléctricas, ópticas u otras para conseguir una respuesta muy selectiva a un analito.

blanco Disolución que se pretende no contenga analito. Podría hacerse con todos los reactivos excepto el analito que se debe usar en el procedimiento analítico. La señal del analito medida en un blanco podría deberse a impurezas del reactivo o posiblemente a interferencias.

blanco de campo Muestra de blanco que se expone al mismo entorno donde se recoge la muestra, y que se transporta desde ese sitio al laboratorio del mismo modo que la muestra que se va a analizar.

blanco de los reactivos Disolución preparada con todos los reactivos, pero sin analito. El blanco mide la respuesta del método analítico a las impurezas que existen en los reactivos, o a la influencia ejercida por cualquier otro compuesto distinto del analito.

blanco de método Muestra a la que deliberadamente no se le ha añadido analito. El blanco de método se somete a todos los pasos del análisis químico, incluida la preparación de muestra.

bloqueo Combinación de un ion con el indicador de un ion metálico que imposibilita la valoración porque no se observa cambio de color en el punto final.

bolómetro Detector de infrarrojos cuya resistencia eléctrica varía cuando se calienta por radiación infrarroja.

bomba Recipiente sellado para realizar reacciones a alta temperatura o alta presión.

bureta Tubo calibrado de vidrio con una llave en su extremo inferior. Se usa para verter volúmenes conocidos de líquido.

calcinación Calefacción a alta temperatura de algunos precipitados para convertirlos en un producto que puede pesarse con una composición conocida constante.

calefacción Joule Véase *efecto Joule*.

calibrado Proceso de medir una magnitud física concreta (p. ej., masa volumen, fuerza o corriente eléctrica) correspondiente a una cantidad indicada en la escala de un instrumento.

cambio de entalpía, ΔH Calor absorbido o liberado cuando tiene lugar una reacción a presión constante.

cancerígeno Agente que produce cáncer.

candela, cd Intensidad luminosa, en una dirección dada, de una fuente que emite radiación monocromática de frecuencia 540 THz, y que tiene una intensidad radiante de 1/683 W/sr en esa dirección.

capa de difusión Región en las proximidades de un electrodo que contiene exceso de producto o disminución del reactivo implicado en la reacción electródica. El espesor de esta capa puede ser de centenares de micrómetros.

capacidad tampón, β Medida de la capacidad de un tampón para oponerse a cambios de pH. Cuanto mayor es la capacidad tampón, mayor es su resistencia al cambio de pH. La definición de capacidad tampón es $\beta = dC_b/d\text{pH} = -dC_a/d\text{pH}$, donde C_a y C_b son el número de moles por litro de ácido o base fuertes necesarios para producir una variación de una unidad de pH. También se llama *intensidad tampón*.

característica Parte de un logaritmo situada a la izquierda del punto decimal.

carbono inorgánico En aguas naturales o en vertidos industriales, cantidad de carbonato o bicarbonato disuelto.

carbono orgánico total En una muestra de agua natural o vertido industrial, cantidad de CO_2 producido cuando la muestra primero se acidifica y se purga para eliminar los carbonatos y bicarbonatos, y después se oxida completamente con oxígeno a 900 °C en presencia de un catalizador.

carbono total En un agua natural o en una muestra residual de una industria, la cantidad de CO_2 producido cuando la muestra se oxida completamente con oxígeno, a 900 °C, en presencia de un catalizador.

catálisis de transferencia de fase Técnica usada para extraer un reactivo mediante un compuesto, como un éter corona, para pasarlo de una fase a otra donde puede tener lugar la reacción química.

cátodo Electrodo donde tiene lugar la reducción.

catolito Disolución presente en el compartimiento catódico de una célula electrolítica.

caudal En cromatografía, volumen de fase móvil por unidad de tiempo que se eluye de la columna.

celda de colisión Fase intermedia de un espectrómetro de masas tándem, en la que el ion precursor seleccionado en la primera fase se fragmenta por colisiones con moléculas gaseosas.

celda Golay Detector de IR que utiliza la expansión de un gas contenido dentro de una cámara ennegrecida, y que al expansionarse deforma un espejo flexible. La deflexión del haz de luz producida por el espejo modifica la potencia que incide sobre un fototubo.

célula de concentración Célula galvánica cuyas dos semirreacciones son iguales, pero las concentraciones de las dos semicélulas son distintas. La reacción de la célula hace que la concentración de especies aumente en una semicélula y disminuya en la otra. También se llama *pila de concentración*.

célula electrolítica Célula donde se realiza una reacción química que de otro modo no ocurriría. La reacción tiene lugar por la aplicación de un voltaje entre dos electrodos.

célula galvánica Dispositivo que produce electricidad por medio de una reacción química espontánea.

célula voltaica Véase *célula galvánica*.

cifras significativas El número de cifras significativas de una cantidad es el número mínimo de cifras necesarias para expresar la cantidad de forma científica. En datos experimentales, la primera cifra incierta es la última cifra significativa.

coagulación En relación con el análisis gravimétrico, aglomeración de pequeños cristalitos para formar cristales mayores.

cociente de reacción, Q Expresión que tiene la misma forma que la constante de equilibrio de una reacción. Sin embargo, el cociente de reacción se calcula combinando las actividades (concentraciones) particulares que existen realmente y que en general no son los valores de equilibrio. En el equilibrio, $Q = K$.

co-cromatografía Cromatografía simultánea de compuestos conocidos y desconocidos. Si tienen el mismo tiempo de retención en distintas columnas, probablemente son la misma sustancia.

coeficiente de absorción La luz absorbida por una muestra queda atenuada según la ecuación $P_2/P_1 = e^{-\alpha b}$, donde P_1 es la potencia radiante incidente, P_2 es la potencia radiante después de atravesar el camino b y α es el llamado coeficiente de absorción.

coeficiente de actividad, γ Número por el que hay que multiplicar la concentración para obtener la actividad.

coeficiente de difusión, D Definido por la primera ley de Fick de difusión, $J = -D(dc/dx)$, donde J es la velocidad a la que se difunden las moléculas a través de un plano de área unidad, y dc/dx el gradiente de concentración en la dirección de la difusión.

coeficiente de distribución, D Determina la distribución de un soluto cuando se reparte entre dos fases. El coeficiente de distribución se define como la concentración total de todas las formas del soluto en la fase 2 dividido por la concentración total en la fase 1.

coeficiente de extinción Véase *absortividad molar*.

coeficiente de fricción Constante de proporcionalidad de la fuerza que retrasa una molécula que migra a través de una disolución, en función de la velocidad de la misma.

coeficiente de reparto, K Constante de equilibrio de la reacción de reparto de un soluto entre dos fases: soluto en fase 1 $\rightleftharpoons$ soluto en fase 2.

coeficiente de selectividad, K Con relación a un electrodo selectivo de iones, medida de la respuesta relativa del electrodo a dos iones diferentes. En cromatografía de intercambio iónico, es la constante de equilibrio de desplazamiento de un ion por otro en la resina.

coeficiente de turbidez La transmitancia de una disolución turbia viene dada por $P/P_0 = e^{-\tau b}$, donde P es la potencia radiante transmitida, P_0 la potencia radiante incidente, b el camino óptico y τ el coeficiente de turbidez.

coeficiente de variación Desviación estándar (s) expresada como un porcentaje del valor medio ($\bar{x}$): coeficiente de variación $= 100 \times s/\bar{x}$. También se llama *desviación estándar relativa*.

coeficiente medio de actividad Para la sal $(\text{catión})_m(\text{anión})_n$, el coeficiente medio de actividad está relacionado con los coeficientes individuales de actividad iónica (γ_+ y γ_-) mediante la ecuación $\gamma_\pm = (\gamma_+^m \gamma_-^n)^{1/(m+n)}$.

coherencia Grado en que las ondas electromagnéticas están en fase unas con otras. La luz láser es altamente coherente.

coión Ion con la misma carga que el ion de interés.

cola Última parte estirada de una banda de elución asimétrica en cromatografía. A menudo se debe a la adsorción del soluto en pocos puntos muy activos de la fase estacionaria.

colimación Proceso de hacer que los rayos de luz se propaguen paralelamente.

coloide Partícula dispersa con un diámetro de 1 a 100 nm, aproximadamente. Es demasiado grande para que sea una sola molécula, pero demasiado pequeña para formar un precipitado.

columna de fase porosa Columna de cromatografía de gases que contiene una fase sólida adsorbente que recubre la superficie de su pared interna.

columna de pared recubierta Columna cromatográfica hueca en la que la fase estacionaria recubre la superficie interior de sus paredes.

columna de protección En HPLC, pequeña columna, empaquetada con el mismo material que la columna principal, que se coloca entre el inyector y la columna principal. La precolumna elimina las impurezas que se podrían fijar a la columna principal y degradarla. También se llama *precolumna*.

columna empaquetada Columna de cromatografía llena con partículas de fase estacionaria

columna monolítica Columna cromatográfica obtenida por polimerización dentro de la columna, de forma que la columna se llena con la fase estacionaria porosa. Las columnas monolíticas tienden a dar caudales más elevados, porque la estructura porosa se mantiene a elevada presión.

columna recubierta de soporte Columna tubular abierta usada en cromatografía de gases, cuya fase estacionaria cubre las partículas de un soporte sólido unido al interior de las paredes de la columna.

columna separadora Columna de intercambio iónico usada para separar especies por cromatografía iónica.

columna supresora Columna de intercambio iónico usada en cromatografía iónica para transformar el eluyente iónico en forma no iónica.

columna tubular abierta En cromatografía, columna capilar cuyas paredes están recubiertas de fase estacionaria.

concentración Expresión de la cantidad por unidad de volumen, o de masa, de una sustancia. Las medidas más comunes de concentración son molaridad (mol/L) y molalidad (mol/kg de disolvente).

concentración analítica Véase *concentración formal*.

concentración formal Molaridad de una sustancia si no variase su forma química cuando se disuelve. Representa el número total de moles de sustancia disuelta por litro de disolución, independientemente si tienen lugar reacciones cuando se disuelve el soluto. También se llama *concentración analítica*.

concentración por frío En cromatografía de gases, técnica de inyección sin división que consiste en condensar el soluto a una temperatura bastante por debajo de su punto de ebullición, en una banda estrecha, al principio de la columna. También se llama *atrapamiento en frío*.

condensación de disolvente Técnica de inyección sin división en cromatografía de gases, consistente en que el disolvente condensa en las proximidades de su punto de ebullición en la cabeza de la columna. Los solutos se disuelven en una banda estrecha en el disolvente condensado. También se llama *atropamiento de disolvente*.

conductividad, σ Constante de proporcionalidad entre la densidad de corriente eléctrica, [J (A/m^2)], y el campo eléctrico, E (V/m): $J = \sigma E$. Las unidades son $\Omega^{-1}m^{-1}$. La conductividad es el inverso de la resistividad.

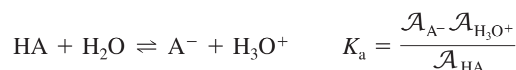
conductividad térmica Velocidad con que una sustancia transporta calor (energía por unidad de tiempo y unidad de área) a través de un gradiente de temperatura (grados por unidad de distancia). Flujo de energía, $[J/(s\cdot m^2)] = \kappa(dT/dx)$, donde κ es la conductividad térmica, y dT/dx, el gradiente de temperatura.

constante condicional de formación Constante de equilibrio de formación de un complejo en un conjunto particular dado de condiciones, como pH, fuerza iónica y concentración de especies complejantes auxiliares. También se llama *constante efectiva de formación*.

constante de «disociación» básica Término incorrecto por constante de hidrólisis básica, Kb.

constante de capilaridad La cantidad $m^{2/3}\, t^{1/6}$ característica de cada electrodo de gotas de mercurio, donde m (mg/s) es el flujo y t el intervalo entre gotas (s). La constante de capilaridad es proporcional a la raíz cuadrada de la altura de Hg.

constante de disociación ácida, K_a Constante de equilibrio de la reacción de un ácido con el agua:



$$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+ \qquad K_a = \frac{\mathcal{A}_{A^-}\mathcal{A}_{H_3O^+}}{\mathcal{A}_{HA}}$$

constante de equilibrio, K Para la reacción $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, $K = \mathcal{A}_C^c \mathcal{A}_D^d / \mathcal{A}_A^a \mathcal{A}_B^b$, donde $\mathcal{A}_i$ es la actividad de la especie i.

constante de estabilidad Véase *constante de formación*.

constante de Faraday $9{,}648\,533\,83 \times 10^4$ C/mol de carga.

constante de formación Constante de equilibrio de la reacción de un metal y sus ligandos para formar un complejo metal-ligando. También se llama *constante de estabilidad*.

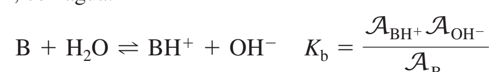
constante de formación acumulativa, β_n Constante de equilibrio de una reacción del tipo $M + nX \rightleftharpoons MX_n$. También se llaman *constante de formación global*.

constante de formación condicional Constante de equilibrio de formación de un complejo en un conjunto determinado de condiciones, como pH, fuerza iónica y concentración de especies complejantes auxiliares. También se llama *constante de formación efectiva*.

constante de formación global, β_n Véase *constante de formación acumulativa*.

constante de formación sucesiva, K_n Constante de equilibrio de la reacción del tipo $ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n$.

constante de hidrólisis básica, K_b Constante de equilibrio de la reacción de una base, B, con agua:



$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{\mathcal{A}_{BH^+}\mathcal{A}_{OH^-}}{\mathcal{A}_B}$$

constante de microequilibrio Constante de equilibrio que describe la reacción en un punto con particularidades químicas dentro de una molécula. Por ejemplo, una base se puede protonar en dos sitios distintos, con dos constantes de equilibrio diferentes en cada uno de ellos.

constante de Planck Constante fundamental de la naturaleza igual a la energía de la luz dividida por su frecuencia: $h = E/\nu = 6{,}626\,069\,3 \times 10^{-34}$ J·s.

constante dieléctrica, ϵ La fuerza electrostática, F, entre dos partículas cargadas viene dada por $F = kq_1q_2/\varepsilon r^2$, donde k es una constante, q_1 y q_2 son las cargas, r es la separación entre las partículas, y ε es la constante dieléctrica del medio. Cuanto mayor es la constante dieléctrica, menor es la fuerza que una partícula ejerce sobre la otra.

constante efectiva de formación Véase *constante de formación condicional*.

contraelectrodo La pareja del electrodo de trabajo por donde pasa la corriente. Es lo mismo que electrodo auxiliar.

contraión Ion de carga opuesta a la del ion de interés.

control de calidad Medidas activas tomadas para asegurar la exactitud y precisión requeridas de un análisis químico.

convección Proceso por el cual el soluto es transportado de un lugar a otro por la circulación de toda la disolución

conversión interna Transición electrónica sin radiación entre estados de la misma multiplicidad de espín.

cooperatividad Interacción entre dos partes de una molécula de forma que un suceso en una parte afecta el comportamiento de la otra. Si una molécula, M, tiene dos sitios de enlace a los que se pueden unir dos especies idénticas, S, formando MS^1 y MS^2, y la unión en un sitio hace que la unión en el otro sea más favorable de lo que sería en ausencia de la primera unión, se dice que hay una cooperatividad positiva. Cuando el primer enlace hace menos favorable el segundo, hay una cooperatividad negativa. En los enlaces no cooperativos, ningún sitio afecta al otro.

copa de Faraday Detector de iones en espectrometría de masas basado en que cada catión que llega es neutralizado por un electrón. La corriente necesaria para neutralizar los iones es proporcional al número de cationes que llegan a la copa de Faraday.

coprecipitación Precipitación de una sustancia cuya solubilidad no se ha excedido, junto con otra cuya solubilidad sí se ha excedido.

corrección de fase En espectroscopia de transformada de Fourier, es la corrección de la pequeña asimetría del interferograma, antes de calcular la transformada de Fourier.

corrección de fondo En espectroscopia atómica, forma de distinguir la señal del analito de la señal de la absorción, emisión o dispersión de la llama, horno, plasma o la matriz de la muestra.

corrección de fondo de Smith-Hieftje En absorción atómica, método para distinguir la señal del analito de la señal de fondo. Se basa en la aplicación de un impulso periódico de gran intensidad a la lámpara de cátodo hueco, para distorsionar la señal de la lámpara. A la señal detectada durante el impulso de corriente se le resta la señal detectada sin el impulso, para obtener así la respuesta corregida.

corrección de fondo por efecto Zeeman Técnica usada en espectroscopia atómica. Se basa en el corrimiento de la señal del analito fuera de la ventana del monocromador del detector, aplicando un intenso campo magnético a la muestra. La señal que permanece es la debida al fondo.

corriente, I Cantidad de carga que pasa por un circuito por unidad de tiempo.

corriente cinética Onda polarográfica afectada por la velocidad de una reacción química en la que interviene el analito y algunas especies presentes en la disolución.

corriente de carga Corriente eléctrica que se origina de la carga y descarga de la doble capa eléctrica, en la interfase electrodo-disolución. También se llama *corriente del condensador*.

corriente de difusión En polarografía, corriente observada cuando la velocidad de reacción está limitada por la velocidad de difusión del analito al electrodo. Véase también *corriente límite*.

corriente del condensador Véase *corriente de carga*.

corriente faradaica Componente de corriente eléctrica en una célula electroquímica que se debe a las reacciones de oxidación y reducción.

corriente límite En un análisis polarográfico, la corriente que se alcanza en la zona nivelada de la onda polarográfica. Véase también *corriente de difusión*.

corriente residual Pequeña corriente que se observa antes del potencial de descomposición en una electrolisis.

cortador de haz Espejo rotatorio que dirige la luz alternadamente a las cubetas de muestra y de referencia en un espectrómetro de doble haz.

corte de haz Técnica basada en el uso de un cortador de haz rotatorio para modular la señal en un espectrofotómetro a una frecuencia que reduce el ruido. En absorción atómica, el bloqueo periódico del haz permite distinguir entre la luz que procede de la fuente y la que procede de la llama.

crecimiento de partículas Proceso de crecimiento de un cristal por incorporación de nuevas moléculas.

cribado (*sieving*) En electroforesis, separación de macromoléculas por migración a través de un gel. Las moléculas más pequeñas se mueven más rápido, y las más grandes con más lentitud.

crisol de Gooch Crisol con agujeros en su base, usado para filtrar y calcinar precipitados. Para poder calcinar los crisoles, se fabrican de porcelana o Pt, y contienen en su interior de una capa de asbesto purificado para retener al precipitado. Para precipitados que no precisan calcinación, el crisol puede ser de vidrio, y tiene un disco de vidrio poroso en lugar de los agujeros en su base.

cristalización Proceso por el cual una sustancia se separa lentamente de la disolución y forma un sólido con una disposición regular de los átomos.

cromatografía Técnica de separación de las moléculas presentes en una fase móvil según sus diferentes afinidades por una fase estacionaria. Cuanto mayor es la afinidad por la fase estacionaria, más tiempo es retenida la molécula.

cromatografía con supresión iónica Separación de iones usando una columna de intercambio iónico, seguida de un supresor (membrana o columna) para eliminar el eluyente iónico.

cromatografía de adsorción Técnica basada en equilibrios de adsorción del soluto entre la fase móvil y la fase estacionaria.

cromatografía de afinidad Técnica basada en la retención de un soluto en un columna en virtud de interacciones específicas con una molécula unida por enlace covalente a la fase estacionaria.

cromatografía de capa fina Técnica basada en el uso de una fase estacionaria que recubre una placa de vidrio plano o de plástico. El soluto se deposita cerca de la base de la placa, cuyo borde se pone en contacto con el disolvente, que sube por capilaridad.

cromatografía de exclusión iónica Técnica de separación de electrolitos de no electrolitos por medio de una resina de intercambio iónico.

cromatografía de exclusión molecular Técnica cuya fase estacionaria tiene una estructura porosa, en la que pueden penetrar moléculas pequeñas, pero no las grandes. Las moléculas se separan por tamaños; las moléculas grandes se mueven más rápidamente que las pequeñas. También se llama *cromatografía de filtración por gel* o *de permeación por gel*.

cromatografía de fase inversa Técnica cromatográfica que utiliza una fase estacionaria menos polar que la fase móvil.

cromatografía de fase normal Separación cromatográfica que utiliza una fase estacionaria polar y una fase móvil menos polar.

cromatografía de filtración por gel Véase *cromatografía de exclusión molecular*.

cromatografía de fluidos supercríticos Cromatografía que usa un fluido supercrítico como fase móvil. Es capaz de separaciones muy eficaces de solutos no volátiles, y se puede usar como detectores de gases o líquidos.

cromatografía de gases Forma de cromatografía cuya fase móvil es un gas.

cromatografía de interacción hidrófoba Separación cromatográfica basada en la interacción de un soluto hidrófobo con una fase estacionaria hidrófoba.

cromatografía de intercambio iónico Técnica basada en la interacción de los iones del soluto con los puntos cargados, de carga opuesta, que hay en la fase estacionaria.

cromatografía de líquidos de alta eficacia, HPLC Técnica cromatográfica que utiliza partículas muy pequeñas de fase estacionaria y una gran presión para forzar al disolvente a pasar a través de la columna.

cromatografía de pares iónicos Separación de iones en una columna HPLC de fase inversa, añadiendo al eluyente un contraión hidrófobo, que se une al analito y es atraído a la fase estacionaria.

cromatografía de permeación por gel Véase *cromatografía de exclusión molecular*.

cromatografía de reparto Técnica de separación basada en el equilibrio de un soluto entre dos fases.

cromatografía electrocinética en fase micelar Forma de electroforesis capilar en presencia de un tensioactivo que forma micelas. Los tiempos de migración de los solutos dependen de la fracción del tiempo que pasan en las micelas.

cromatografía iónica Separación HPLC de iones por intercambio iónico. Véase también *cromatografía con supresión iónica* y *cromatografía iónica con una columna única*.

cromatografía iónica con una columna única Separación de iones en una columna de intercambio iónico de baja capacidad, usando un eluyente de fuerza iónica baja.

cromatógrafo Aparato usado para hacer una cromatografía.

cromatograma Representación de la concentración de los solutos que salen de una columna cromatográfica en función del tiempo o del volumen de elución.

cromatograma de masas Véase *cromatograma de un ion seleccionado*.

cromatograma de un ion seleccionado Representación gráfica de la respuesta del detector frente al tiempo, cuando un espectrómetro de masas detecta sólo una o unas pocas especies de relación m/z seleccionadas, que salen del cromatógrafo

cromatograma reconstruido de iones totales En cromatografía, un cromatograma que representa la suma de intensidades de todos los iones que se detectan de cualquier masa (por encima de un corte seleccionado) frente al tiempo.

cromóforo Parte de una molécula responsable de la absorción de luz de una determinada frecuencia.

cronoamperometría Técnica en la que se varía rápidamente el potencial de un electrodo de trabajo, sumergido en una disolución en reposo, mientras se mide la corriente que pasa entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar. Supongamos que el analito se puede reducir y que el potencial del electrodo de trabajo se va haciendo más negativo. Al principio no hay reducción. A un cierto potencial empieza a reducirse el analito y aumenta la corriente. A medida que el potencial se hace más negativo, aumenta la corriente, hasta que no queda prácticamente analito en la superficie del electrodo. Entonces la corriente disminuye, aun cuando el potencial se haga más negativo. El máximo de corriente es proporcional a la concentración del analito en el seno de la disolución.

cronopotenciometría Técnica basada en la imposición de una corriente constante entre dos electrodos. El voltaje permanece prácticamente constante hasta que la concentración de la especie electroactiva desaparece. El voltaje cambia rápidamente tan pronto aparece una nueva reacción redox que sustenta la corriente impuesta. El tiempo transcurrido para que se produzca el cambio repentino de voltaje es proporcional a la concentración de la especie electroactiva que había en la disolución.

cruce entre sistemas Radiación electrónica no radiante e isoenergética entre estados de diferente multiplicidad de espín.

cubeta Celda usada para colocar las muestras en medidas espectrofotométricas.

cuerpo negro Superficie ideal que absorbe todos los fotones que inciden en ella.

culombimetría Técnica de determinación de un analito basada en la medida del número de culombios necesarios para completar la electrolisis.

culombímetro químico Aparato que mide el rendimiento de una reacción de electrolisis, para determinar la cantidad de electricidad que ha pasado a través de un circuito.

culombio, C Cantidad de carga que pasa por segundo en un punto de un circuito cuando circula una corriente de 1 A. En un mol de electrones hay 96 485,309 culombios.

curva de calibrado Gráfico que representa el valor de alguna propiedad frente a la concentración del analito. Cuando se mide esa propiedad en una muestra problema, se puede determinar su concentración a partir del gráfico.

curva estándar Gráfico que representa la respuesta de una técnica analítica a cantidades conocidas de analito.

curva normal de error Distribución gaussiana cuya área es la unidad.

dador de protones Un ácido de Brønsted-Lowry: una molécula que puede dar H^+ a otra molécula.

decantar Verter suavemente un líquido para separarlo de un sólido o, también, de un líquido más denso. La fase más densa queda sin verter.

delicuescente Véase *sustancia delicuescente*.

demanda bioquímica de oxígeno (BOD) En una muestra de agua, cantidad de oxígeno disuelto que consumen los microorganismos durante una incubación de 5 días en un recipiente sellado a 20 ºC. El consumo de oxígeno está limitado por los nutrientes orgánicos, de modo que BOD es una medida de la concentración de contaminantes.

demanda química de oxígeno (COD) En una muestra de agua natural o de desechos industriales, la cantidad de O_2 equivalente a la cantidad de $K_2Cr_2O_7$ consumido a reflujo de la muestra, con una disolución de dicromato y ácido sulfúrico que contiene un catalizador de Ag^+. Como un mol de $K_2Cr_2O_7$ consume 6 electrones ($Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$) es equivalente a 1,5 moles de O_2 ($O \rightarrow O^{2-}$).

demanda total de oxígeno En un agua natural o en un vertido industrial, cantidad de oxígeno necesario para oxidar completamente a las especies que hay en la muestra, a 900 ºC en presencia de un catalizador.

densidad Masa por unidad de volumen de una sustancia

densidad de corriente Corriente eléctrica por unidad de área (A/m^2).

densidad óptica Véase *absorbancia*.

deriva Cambio lento de la respuesta de un instrumento debido a diversas causas como cambios en los componentes eléctricos a causa de la temperatura, variación del voltaje de la fuente alimentación del instrumento y envejecimiento de los componentes del instrumento. También se llama *ruido 1/f* o *ruido de parpadeo*.

derivatización Alteración química mediante unión de un grupo a una molécula de modo que se pueda detectar con facilidad. O bien, tratamiento que puede alterar la volatilidad o la solubilidad.

desalado Eliminación de sales (o moléculas pequeñas) de una disolución de macromoléculas. La filtración en gel es un modo adecuado para desalar.

desecador Cámara cerrada dentro de la cual se pueden secar las muestras en presencia de un desecante o haciendo vacío.

desecante Agente que seca.

desenmascaramiento Eliminación del agente enmascarante de una especie protegida con un agente enmascarante.

despolarizador Molécula que se oxida o reduce a un potencial bajo. Se añade a una célula electrolítica para impedir que el potencial catódico o anódico aumente demasiado.

despolarizador anódico Molécula que se oxida fácilmente y de este modo impide que el potencial anódico de una célula electroquímica se haga muy positivo.

despolarizador catódico Molécula que se reduce fácilmente y de este modo impide que el potencial catódico de una célula electroquímica disminuya demasiado.

desproporción Reacción en la que un elemento en un estado de oxidación origina productos que contienen ese elemento en estados superiores e inferiores al de partida; p. ej. $2Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + Cu(s)$. También se llama *dismutación*.

desviación estándar Medida estadística de la concentración de datos alrededor del valor medio. Para un conjunto finito de datos, la desviación estándar se calcula mediante la fórmula

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i^2)}{n - 1} - \frac{\left(\sum_i x_i\right)^2}{n(n - 1)}}$$

donde n es el número de resultados, x_i es un resultado individual y $\bar{x}$ es el resultado medio. Cuando el número de medias es grande, s se aproxima a σ, la verdadera desviación estándar de la población y $\bar{x}$ se aproxima a μ, la verdadera media de la población.

desviación estándar relativa Véase *coeficiente de variación*.

detección de un ion seleccionado Utilización de un espectrómetro de masas para detectar especies con sólo una o unas pocas relaciones *m/z*.

detección de una reacción seleccionada Técnica por la que un ion (ion precursor) es seleccionado en un analizador de masas, y se hace pasar a través de una cámara de colisión en la que se rompe en varios iones fragmentados (iones producto). Un segundo analizador de masas selecciona uno (o varios) de estos iones para detectarlos. La detección de una reacción seleccionada mejora la relación señal/ruido cromatográfica, porque es insensible a casi todas las demás especies distintas del analito. También se llama *espectrometría de masas/espectrometría de masas* o *espectrometría de masas tándem*.

detección indirecta Detección cromatográfica basada en la ausencia de señal de una especie de fondo. Por ejemplo, en cromatografía iónica se puede añadir el eluyente una especie que absorba luz. El analito no absorbente desplaza una cantidad equivalente del absorbente, cuando emerge de la columna, disminuyendo la absorbancia del eluato.

detector amperométrico Véase *detector electroquímico*.

detector de acoplamiento de carga Detector extremadamente sensible, basado en los electrones y huecos formados por la luz en un material semiconductor. Los electrones son atraídos a regiones próximas a los electrodos positivos, donde se «almacenan» hasta que están preparados para su recuento. El número de electrones de cada píxel (un elemento de imagen) es proporcional al número de fotones que inciden en el píxel.

detector de captura electrónica En cromatografía de gases, detector que es particularmente sensible a compuestos con átomos de halógeno, grupos nitro y otros grupos de gran electroafinidad. El gas auxiliar, N_2 o Ar con un 5% de CH_4, es ionizado por rayos beta, procedentes de ^{63}Ni, que producen electrones que a su vez generan una pequeña corriente constante. Los analitos de gran electroafinidad captan electrones y reducen la corriente del detector.

detector de conductividad térmica Aparato que detecta las bandas eluidas de una columna de cromatografía de gases y mide las variaciones de la conductividad térmica de la corriente gaseosa.

detector de dispersión de luz previa evaporación Detector de cromatografía de líquidos que convierte el eluato en una neblina y evapora el disolvente de esta niebla en una zona calentada. Las partículas que quedan de soluto líquido o sólido pasan por un haz de láser y son detectadas gracias a la dispersión de luz.

detector de índice de refracción Detector de cromatografía de líquidos, que mide la variación de índice de refracción de una disolución al salir de la columna.

detector de ionización de llama En cromatografía de gases, detector en el cual los solutos se queman en una llama de hidrógeno/aire para producir iones CHO^+. La corriente transportada a través de la llama por estos iones es proporcional a la concentración de especies susceptibles que se encuentran en el eluato.

detector de llama alcalina Detector de ionización de llama modificado que responde a N y P, los cuales producen iones cuando se ponen en contacto con una bola de vidrio que contiene Rb_2SO_4 situada en la llama.

detector de ultravioleta Detector usado en cromatografía de líquidos, que mide la absorbancia en el UV de los solutos que salen de la columna.

detector electroquímico Detector usado en cromatografía de líquidos que mide la corriente cuando una especie electroactiva sale de la columna y pasa por un electrodo de trabajo, que se mantiene a un potencial fijo respecto a uno de referencia. También se llama *detector amperométrico*.

detector fotoconductor Detector basado en la variación de la conductividad que se produce cuando el material del detector absorbe luz.

detector fotométrico de llama En cromatografía de gases, detector que mide la emisión de S y P en una llama de H_2–O_2.

detector fotovoltaico Detector que consta de una unión a través de la cual varía el voltaje cuando el material del detector absorbe luz.

determinación de nitrógeno por el método de Kjeldahl Procedimiento para determinar nitrógeno en compuestos orgánicos. El compuesto se digiere con H_2SO_4 a ebullición, para convertir el nitrógeno en NH_4^+, que tratado con una base se destila en forma de NH_3 y se recoge en una disolución ácida estándar. El número de moles de ácido consumido es igual al número de moles de NH_3 liberado por el compuesto.

determinante El valor del determinante bidimensional $\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix}$ es la diferencia $ad - bc$.

diagrama de Latimer Diagrama que muestra los potenciales de reducción dentro de una serie de especies de un mismo elemento en diferentes estados de oxidación.

diálisis Técnica que consiste en colocar una disolución a ambos lados de una membrana semipermeable que permite el paso de las moléculas pequeñas, pero no de las grandes. Las moléculas pequeñas presentes en las dos disoluciones difunden a través de la membrana y se equilibran a ambos lados de ella. Las moléculas grandes quedan retenidas en el lado donde estaban.

difracción Fenómeno que se presenta cuando la radiación electromagnética pasa a través de rendijas de un espaciado de una dimensión comparable a la longitud de onda. La interferencia de ondas procedente de rendijas contiguas produce un espectro de radiación en el que cada longitud de onda emerge con un ángulo distinto.

difusión Movimiento caótico de moléculas en un líquido o en un gas (o, muy lentamente, en un sólido).

difusión longitudinal Difusión de las moléculas de un soluto en la dirección paralela a su movimiento a través de la columna.

digestión Proceso que consiste en dejar el precipitado (normalmente en caliente) en presencia de las aguas madres para favorecer la cristalización y el crecimiento de partículas. Se forman cristales más puros y más fácilmente filtrables. También se usa para describir cualquier tratamiento químico de descomposición del analito que lo transforme en una forma adecuada para su análisis.

dímero Molécula constituida por dos unidades idénticas.

diodo Dispositivo semiconductor que consiste en una unión *pn* a través de la cual puede pasar la corriente en una única dirección. La corriente pasa cuando el material de tipo *n* se hace negativo y el material de tipo *p* se hace positivo. Para que pase corriente hay aplicar un voltaje suficiente a fin de superar la energía de activación necesaria para el movimiento de los portadores de carga. En el caso de diodos de Si este potencial es de aproximadamente $\sim 0{,}6$ V. Si se aplica un potencial suficientemente grande, llamado voltaje de ruptura, en dirección inversa, la corriente pasa a través del diodo en dirección contraria.

dismutación Véase *desproporción*.

disociación activada por colisión Fragmentación de un ion en un espectrómetro de masas mediante colisiones de alta energía con moléculas de gas. En interfases por ionización química a presión atmosférica o por electronebulización, la disociación activada por colisiones en la entrada del analizador puede favorecerse variando el voltaje del cono. En espectrometría de masas tándem, la disociación tiene lugar en una cámara de colisión entre los dos analizadores de masas.

disolución ácida Disolución cuya concentración de H^+ es mayor que la de OH^-.

disolución básica Disolución cuya actividad de OH^- es mayor que la de H^+.

disolución estándar Disolución cuya composición se conoce gracias a que se preparó a partir de un reactivo de pureza conocida o por su reacción con una cantidad conocida de un reactivo estándar.

disolución global Argot de los químicos para indicar la totalidad de una disolución. En electroquímica, las propiedades de la totalidad de la disolución se distinguen de las propiedades de la zona contigua al electrodo, ya que pueden ser diferentes.

disolución saturada Disolución que contiene la cantidad máxima de compuesto que puede disolver en estado de equilibrio.

disolución sobresaturada La que contiene disuelto más soluto del que puede haber en equilibrio.

disolvente Constituyente mayoritario de una disolución.

disolvente aprótico Disolvente que no puede dar protones (iones hidrógeno) en una reacción ácido-base.

disolvente prótico Disolvente con un átomo de hidrógeno ácido.

dispersión Medida de la capacidad de un monocromador para separar con un ángulo $\Delta\lambda$ longitudes de onda que difieren en $\Delta\phi$. Cuanto mayor es la dispersión, mayor es el ángulo de separación de dos longitudes de onda próximas. En un prisma, la dispersión indica el grado de variación de índice de refracción con la longitud de onda, $dn/d\lambda$.

distribución a contracorriente Técnica en la cual se realizan una serie de extracciones con disolvente para separar solutos entre sí.

distribución de Boltzmann Población relativa de dos estados en equilibrio térmico:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-(E_2 - E_1)/kT}$$

donde N_i es la población del estado, g_i es la degeneración del estado, E_i es la energía del estado, k es la constante de Boltzmann, y T es la temperatura en kelvins. La degeneración es el número de estados con la misma energía.

distribución de Gauss Distribución teórica en forma de campana de las medidas cuando todos los errores son aleatorios. El centro de la curva es la media (μ), y su anchura está caracterizada por la desviación estándar (σ). Una distribución de Gauss normalizada, también llamada curva normal de error, tiene un área unidad y viene dada por

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}$$

distribución de Planck Ecuación que da la distribución espectral de la radiación de cuerpo negro:

$$M_\lambda = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5}\left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}\right)$$

donde h es la constante de Planck; c, la velocidad de la luz; λ, la longitud de onda de la luz; k, la constante de Boltzmann; y T, la temperatura en K. M_λ es la potencia (vatios) por metro cuadrado de superficie por metro de longitud de onda que radia desde la superficie. La integral $\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} M_\lambda$ da la potencia emitida por unidad de área en el intervalo de longitudes de onda desde λ_1 a λ_2.

divisor de haz Placa parcialmente reflectora y parcialmente transparente que refleja una parte de la luz y transmite la otra.

doble capa eléctrica Región que comprende la superficie cargada de un electrodo o una partícula y la región de carga opuesta en disolución contigua a la superficie.

dopado (*spike*) Adición de un compuesto conocido (normalmente en una concentración conocida) que se añade a una mezcla desconocida. En espectrometría de masas de dilución isotópica, lo que se añade es el isótopo poco abundante.

dopante Adición de pequeñas cantidades de sustancia B a una sustancia A; se dice que B es el dopante y que A está dopado con B. El dopaje es una manera de alterar las propiedades de A.

dureza Concentración total de iones alcalinotérreos en un agua natural expresada como mg de $CaCO_3$ por litro de agua, como si todos los alcalinotérreos presentes fueran $CaCO_3$.

dureza permanente Componente de la dureza del agua que no se debe a bicarbonatos de alcalinotérreos. Esta dureza permanece aún después de hervir el agua.

dureza temporal Componente de la dureza de un agua debida a los bicarbonatos alcalinotérreos disueltos. Se dice temporal, porque al hervir precipitan en forma de carbonatos.

$E°$ Potencial estándar de reducción.

$E°'$ Potencial estándar efectivo de reducción a pH 7 (o en cualesquiera otras condiciones especificadas).

ecuación corriente-sobrepotencial Relación entre la corriente y el sobrepotencial del proceso redox que tiene lugar en un electrodo.

ecuación de Arrhenius Relación empírica entre la constante de velocidad, k, de una reacción química y la temperatura, T, en kelvins: $k = Be^{-\Delta G\ddagger/RT}$, donde R es la constante de los gases, $\Delta G\ddagger$ tiene las dimensiones de energía y se toma como la energía libre de activación de la reacción química, y B es una constante llamada factor preexponencial. Esta ecuación se escribe más frecuentemente en la forma $k = Ae^{-E_a/RT}$, donde E_a es la energía de activación.

ecuación de Debye-Hückel Da el coeficiente de actividad (γ) en función de la fuerza iónica (μ). La ecuación ampliada de Debye-Hückel, aplicable a fuerzas iónicas de hasta 0,1 M, aproximadamente, es $\gamma = [-0{,}51z^2\sqrt{\mu}] \ / \ [1 + (\alpha\sqrt{\mu} \ / \ 305)]$, donde z es la carga iónica y α es el radio hidratado efectivo en picometros.

ecuación de Henderson-Hasselbalch Expresión transformada, en forma logarítmica, de la ecuación de la constante de equilibrio:

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

ecuación de Nernst Relaciona el voltaje de una pila (E) con la actividad de los reactivos y productos:

$$E = E° - \frac{RT}{nF}\ln Q$$

donde R es la constante de los gases ideales, T la temperatura en K, F la constante de Faraday, Q el cociente de reacción y n el número de electrones transferidos en la reacción ajustada. $E°$ es el voltaje de la pila cuando las actividades valen uno.

ecuación de Stokes El coeficiente de fricción de una molécula, que migra a través de una disolución, es $6\pi\eta r$, donde η es la velocidad del fluido, y r el radio hidrodinámico (radio esférico equivalente) de la molécula.

ecuación de Van Deemter Relaciona la altura de plato en cromatografía (H) con la velocidad lineal de flujo de la elución $H = A + B/u_x + Cu_x$.

ecuación expandida de Debye-Hückel Véase *ecuación de Debye-Huckel*.

EDTA Es el compuesto más ampliamente utilizado como reactivo en valoraciones complexométricas. Forma complejos 1:1 con prácticamente todos los cationes de carga $\geqslant 2$.

efecto boya Pérdida aparente de masa observada respecto a la masa verdadera cuando se pesa un objeto en el aire. Se debe a que el objeto desplaza del platillo de la balanza un volumen de aire igual a su propio volumen.

efecto de carga En relación a la fuerza de ácidos y bases, la repulsión entre H^+ y una carga positiva en la misma molécula. También puede indicar la atracción entre H^+ y una carga negativa. Una carga positiva dentro de una molécula aumenta la acidez, y una carga negativa la disminuye.

efecto de matriz Cambio de la señal analítica producido por cualquier componente de la muestra distinto del analito.

efecto del ion común Se presenta cuando se disuelve una sal en una disolución que ya contiene alguno de los iones de la sal. La sal es menos soluble de lo que sería en una disolución sin ese ion. Es una aplicación del principio de Le Châtelier.

efecto Doppler Fenómeno por el cual una molécula que se mueve hacia una fuente de radiación percibe una frecuencia mayor que si se mueve alejándose de la fuente.

efecto inductivo Atracción de electrones por un elemento electronegativo a través de enlaces sigma en la molécula.

efecto Joule Calor producido en un circuito eléctrico por el paso de electricidad. La potencia (J/s) $= I^2R$, donde I es la corriente (A) y R es la resistencia (Ω).

efecto nivelador El ácido más fuerte que puede existir en una disolución es la forma protonada del disolvente. Cualquier ácido más fuerte que él dará su protón al disolvente, y quedará nivelado a la fuerza ácida del disolvente protonado. Análogamente, la base más fuerte que puede existir en un disolvente es la forma desprotonada del disolvente.

efecto piezoeléctrico Desarrollo de carga eléctrica en la superficie de ciertos cristales cuando se someten a una presión. Inversamente, la aplicación de un campo eléctrico puede causar la deformación del cristal.

efecto piroeléctrico Variación con la temperatura de la polarización eléctrica de un material ferroeléctrico

efecto quelato Observación de que un solo ligando multidentado forma complejos metálicos que son más estables que los formados con varios ligandos individuales con el mismo número de átomos enlazantes.

efecto Zeeman Corrimiento de los niveles de energía atómicos en un campo magnético.

efervescencia Rápida liberación de gas mediante un fino burbujeo acompañado de un sonido típico.

efluorescencia Propiedad de la superficie exterior o de toda la masa de una sustancia que se convierte en polvo por pérdida de agua de cristalización.

efluyente Véase *eluato*.

einstein Un mol de fotones.

electrocromatografía capilar Versión de la cromatografía líquida de alta eficacia en la que la fase móvil es impulsada por electroósmosis en lugar de gradiente de presión.

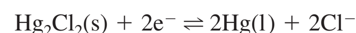
electrodo Dispositivo a través del cual los electrones fluyen hacia o desde las especies químicas que participan en una reacción redox.

electrodo auxiliar En una electrolisis, contraelectrodo del electrodo de trabajo por donde circula la corriente.

electrodo combinado Combinación de un electrodo de vidrio y un electrodo de referencia concéntrico situado en el mismo cuerpo.

electrodo compuesto Electrodo selectivo de iones que consta de un electrodo convencional rodeado de una membrana que es permeable selectivamente al analito de interés. Alternativamente, la membrana podría convertir el analito externo en una especie diferente que es sensible al electrodo interior.

electrodo de calomelanos Electrodo de referencia que se utiliza habitualmente y que se basa en la semirreacción:



$$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$$

electrodo de calomelanos saturado (S.C.E.) Electrodo de calomelanos saturado con KCl. La semirreacción electródica es $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$.

electrodo de carbón vitrificado Electrodo inerte de carbón, impermeable a gases y especialmente adecuado como ánodo. Se cree que la estructura isotrópica (la misma en todas direcciones) consiste en un entrecruzado de cintas, semejantes a las hojas de grafito, con algunos enlaces entre ellas.

electrodo de Clark Electrodo que mide por amperometría la actividad del oxígeno disuelto.

electrodo de disco rotatorio Electrodo accionado por motor que tiene una superficie plana y pulida en contacto con la disolución. La intensa convección producida por la rotación lleva continuamente nuevo analito a la superficie del electrodo. Un electrodo de platino está especialmente indicado para estudiar procesos anódicos, en los cuales un electrodo de Hg se oxidaría fácilmente.

electrodo de gota colgante de mercurio Consta de una gota estacionaria de Hg, y se usa en análisis de redisolución.

electrodo de gotas de mercurio Electrodo que vierte continuamente gotas de mercurio en una celda polarográfica.

electrodo de plata-cloruro de plata Electrodo de referencia común que consta de un alambre de Ag recubierto de pasta de AgCl y sumergido en una disolución saturada de AgCl y (normalmente) KCl. La semirreacción es $AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$.

electrodo de referencia Electrodo cuyo potencial permanece constante frente al potencial de otra semicélula que se mide.

electrodo de superficie modificada Electrodo cuya superficie se ha modificado por reacción química. Por ejemplo, se pueden fijar en el electrodo materiales electroactivos que reaccionan específicamente con ciertos solutos.

electrodo de trabajo Electrodo en el que tiene lugar la reacción de interés analítico en culombimetría o polarografía,

electrodo de vidrio Electrodo que tiene una membrana de vidrio fina, a través de la cual se genera un voltaje que depende del pH. El voltaje (y por consiguiente el pH) se mide con un par de electrodos de referencia a uno y otro lado de la membrana.

electrodo estándar de hidrógeno (S.H.E.) Electrodo que consta de $H_2(g)$ burbujeando sobre la superficie catalítica de Pt en contacto con H^+ acuoso. Las actividades de H_2 y H^+ valen 1 en el electrodo estándar hipotético. La reacción de la pila es $H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2(g)$. También se llama *electrodo normal de hidrógeno (N.H.E.)*.

electrodo indicador Electrodo que genera un potencial que depende de la actividad de una o más especies en contacto con el electrodo.

electrodo no polarizable Electrodo cuyo potencial permanece prácticamente constante, aun cuando pase corriente a través de él; por ejemplo, electrodo de calomelanos saturado.

electrodo normal de hidrógeno (N.H.E.) Véase *electrodo estándar de hidrógeno (S.H.E.)*

electrodo polarizable Electrodo cuyo potencial puede variar fácilmente cuando pasa una pequeña corriente. Algunos ejemplos son los alambres de Pt o Ag usados como electrodos indicadores.

electrodo selectivo de iones Electrodo cuyo potencial depende selectivamente de la concentración de un ion determinado presente en la disolución.

electrodo selectivo de iones basado en un líquido Consta de una membrana hidrófoba que separa un electrodo interno de referencia de la disolución del analito. La membrana está saturada con un intercambiador iónico líquido, disuelto en un disolvente no polar. El equilibrio de intercambio iónico del analito entre el intercambiador iónico líquido y la disolución acuosa da origen al potencial de electrodo.

electrodo selectivo de iones de estado sólido Tipo de electrodo selectivo de iones que tiene una membrana sólida hecha de un cristal de sal inorgánica. Los equilibrios de intercambio iónico entre la disolución y la superficie del cristal explican el potencial de electrodo.

electroendoósmosis Sinónimo de *electroósmosis*.

electroferograma Gráfico que representa la respuesta del detector frente al tiempo de electroforesis.

electroforesis Migración de los iones de una disolución por acción de un campo eléctrico. Los cationes se mueven hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo.

electroforesis capilar Separación de los componentes de una mezcla mediante un campo eléctrico intenso, impuesto entre los dos extremos de un tubo capilar estrecho lleno de la disolución de electrolito.

electroforesis capilar de zona Forma de electroforesis capilar que separa los solutos iónicos basándose en sus diferencias de movilidad electroforética.

electroforesis capilar en gel Forma de electroforesis capilar que utiliza un tubo lleno del gel de un polímero que sirve como tamiz de macromoléculas. Las moléculas más grandes migran más lentamente a través del gel.

electrolisis Proceso de producción de una reacción química mediante el paso de corriente eléctrica.

electrolisis a corriente constante Electrolisis que se realiza mediante una corriente constante que pasa entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar. Como se necesita un voltaje cada vez mayor para mantener la corriente, es la forma menos selectiva de electrolisis.

electrolisis a potencial controlado Técnica de reducción u oxidación selectiva en la que el voltaje entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia se mantiene constante.

electrolisis a voltaje constante Electrolisis llevada a cabo manteniendo constante el voltaje entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar. Es menos selectiva que la electrolisis a potencial controlado, porque el potencial del electrodo de trabajo varía constantemente a medida que lo hace el potencial óhmico y el sobrepotencial.

electrolito Sustancia que produce iones cuando se disuelve.

electrolito débil Uno que se disocia parcialmente en iones cuando se disuelve.

electrolito fuerte Sustancia que se disocia en su mayor parte en iones en disolución.

electrolito soporte Sal inerte añadida en alta concentración a la mayoría de las disoluciones para medidas voltamétricas (como polarografía). El electrolito soporte transporta la mayor parte de la corriente de migración de iones, y por tanto disminuye la migración culómbica de la especie electroactiva a un nivel despreciable. El electrolito también disminuye la resistencia de la disolución.

electromultiplicador Detector de iones que funciona de forma semejante a un tubo fotomultiplicador. Cuando los cationes chocan con el cátodo, liberan electrones. Una serie de dínodos multiplica el número de electrones unas 106 veces antes de que lleguen al ánodo y se mida su corriente.

electrón de conducción Electrón que es relativamente libre para moverse dentro de un sólido y transportar corriente eléctrica. En un semiconductor, la energía de los electrones de conducción es mayor que la de los electrones de valencia, que están localizados en enlaces químicos. La separación de energía entre las banda de valencia y de conducción se llama separación de bandas.

electronebulización Método para acoplar un cromatógrafo líquido a un espectrómetro de masas. Un potencial elevado aplicado al líquido a su salida de la columna forma un fino aerosol de gotitas cargadas. Los iones gaseosos se forman a partir de los iones que ya existían en la fase móvil en la colum-

na. De ordinario se observan bases protonadas, BH^+, ácidos ionizados, A^- y complejos formados entre el analito, M (neutro o cargado) y iones estables, como H_4^+, Na^+, HCO_2^- o $CH_3CO_2^-$ que ya existían en la disolución.

electroósmosis Flujo global de un fluido en un tubo capilar inducido por un campo eléctrico. Los iones móviles de la parte difusa de la doble capa, formada junto a la pared del capilar, actúan de «bomba» impulsora.

electroquímica Uso de medidas eléctricas en un sistema químico con fines analíticos. También se refiere al uso de electricidad para desencadenar una reacción química o al uso de una reacción química para producir electricidad.

eluato Lo que sale de una columna cromatográfica. También se llama *efluyente*.

elución Proceso de paso de un líquido o un gas a través de una columna cromatográfica.

elución en gradiente Cromatografía en la que la composición de la fase móvil varía progresivamente para aumentar la fuerza eluyente del disolvente.

elución isocrática Cromatografía que usa un único disolvente como fase móvil.

eluyente El disolvente aplicado al principio de una columna cromatográfica.

emisión estimulada Emisión de un fotón inducido por el paso de otro fotón de la misma longitud de onda.

emisividad Cociente de la emisión radiante de un objeto real dividido por la emisión radiante de un cuerpo negro a la misma temperatura.

emulsión Suspensión fina de gotitas de un líquido inmiscible en otra fase líquida.

enantiómeros Isómeros imagen especular uno de otro.

energía de activación, E_a Energía necesaria para que un proceso supere la barrera que le impide que tenga lugar.

energía libre de Gibbs, G La variación de energía libre de Gibas (ΔG) de un proceso a temperatura constante está relacionado con la variación de entalpía (ΔH) y la variación de entropía (ΔS) por la ecuación $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, donde T es la temperatura en kelvins. Un proceso es espontáneo (termodinámicamente favorable) si ΔG es negativo.

enfoque isoeléctrico Técnica que consiste en someter una muestra que contiene moléculas polipróticas a un fuerte campo eléctrico en un medio con un gradiente de pH. Cada especie migra hasta que llega a la región de su pH isoeléctrico. En esta región la molécula ya no tiene carga neta, deja de migrar, y permanece enfocada en una banda estrecha.

enmascaramiento Adición de una sustancia química (agente enmascarante) a la muestra para impedir que uno o más componentes interfieran en un análisis químico.

ensanchamiento por presión En espectroscopia, ensanchamiento de una raya debido a las colisiones entre las moléculas.

entalpía de hidratación Calor liberado cuando una especie gaseosa pasa al agua.

entrecruzado Enlace covalente entre las diferentes cadenas de un polímero.

entropía Medida del «desorden» de una sustancia.

enzima Proteína que cataliza una reacción química.

equilibrio Estado en el que las velocidades de todas las reacciones en sentido directo e inverso son iguales, de modo que las concentraciones de todas las especies permanecen constantes.

equilibrio de intercambio iónico Equilibrio de sustitución de un catión por otro catión, o de un anión por otro anión. Normalmente, los iones en estas reacciones se unen por fuerzas electrostáticas.

equilibrio Donnan Fenómeno consistente en que los iones de la misma carga que la carga fija de una resina de intercambio son repelidos por la resina. Por ejemplo, los aniones no penetran fácilmente en una resina de intercambio catiónico, y los cationes se ven repelidos por una resina de intercambio aniónico.

equivalente En una reacción redox, cantidad de reactivo que puede dar o aceptar un mol de electrones. En una reacción ácido-base, cantidad de reactivo que puede dar o aceptar un mol de protones.

error ácido Error por exceso de pH que tiende a dar el electrodo de vidrio en disoluciones muy ácidas.

error alcalino Error por defecto de un electrodo de vidrio de pH cuando se coloca en disoluciones muy básicas, de muy baja concentración de H^+ y muy alta de Na^+. El electrodo comienza a responder al Na^+ como si fuera H^+, de modo que la lectura de pH es menor que el pH real.

error aleatorio Tipo de error que puede ser negativo o positivo y que no se puede eliminar. Tiene su origen en las limitaciones últimas de una medida física. También se llama *error indeterminado*.

error de indicador Diferencia entre el punto final dado por el indicador y el verdadero punto de equivalencia.

error de paralaje Desplazamiento aparente de un objeto cuando cambia de posición el observador. Ocurre cuando la escala de un instrumento se mira desde una posición que no es perpendicular a la escala, en cuyo caso la lectura aparente no es la lectura real.

error de sodio Se presenta cuando un electrodo de vidrio de pH se coloca en una disolución muy básica que contiene muy poco H^+ y mucho Na^+. El electrodo empieza a responder a Na^+ como si él fuera H^+ de forma que la lectura de pH es menor que el pH real. También se llama *error alcalino*.

error de valoración Diferencia entre el punto final observado y el punto de equivalencia verdadero de una valoración.

error determinado Véase *error sistemático*.

error indeterminado Véase *error aleatorio*.

error sistemático o error determinado Tipo de error debido a factores de procedimiento o instrumentales, que determinan que una medida sea sistemáticamente demasiado grande o demasiado pequeña. Este error, en principio, puede descubrirse y corregirse.

especie Los químicos llaman especie a cualquier elemento, compuesto o ion de interés.

especie electroactiva Cualquier especie que puede oxidarse o reducirse en un electrodo.

especificidad Capacidad de un análisis para distinguir el analito buscado de cualquier otro que pueda haber en la muestra.

espectro de absorción Gráfico que representa la absorbancia o transmitancia de la luz frente a la longitud de onda, frecuencia o número de onda.

espectro de emisión Gráfico que representa la intensidad de luminiscencia frente a la longitud de onda (o la frecuencia o el número de ondas), usando una longitud de onda fija de excitación.

espectro de excitación Gráfico que representa la luminiscencia (medida a una longitud de onda fija) frente a la frecuencia o longitud de onda de excitación. Se corresponde bastante bien con el espectro de absorción porque la luminiscencia, en general, es proporcional a la absorbancia.

espectro de masas En espectrometría de masas, representación de la abundancia relativa de cada ion en función de la relación masa/carga.

espectro electromagnético Espectro de toda radiación electromagnética (luz visible, ondas de la radio, rayos X, etc.)

espectrofotometría En un sentido amplio, cualquier método que utiliza la luz para medir concentraciones químicas.

espectrofotómetro Aparato usado para medir la absorción de luz. Consta de una fuente de luz, un selector de longitudes de onda (monocromador) y un sistema eléctrico para detectar la luz.

espectrometría de masas Técnica que consiste en ionizar las moléculas gaseosas, acelerarlas en un campo eléctrico, y luego separarlas según su masa.

espectrometría de masas de relación isotópica Una técnica de espectrometría de masas diseñada para proporcionar medidas exactas de la relación de los diferentes iones de un elemento seleccionado. El instrumento tiene un detector destinado a cada isótopo.

espectrometría de masas tándem Véase *detección de una reacción seleccionada*.

espectrometría de masas/espectrometría de masas, MS/MS Véase *detección de una reacción seleccionada*.

espectrómetro de masas Aparato donde se bombardea una muestra con electrones para producir fragmentos moleculares cargados, que después se separan según su masa en un campo magnético.

espectrómetro de masas cuadrupolo de trampa iónica Espectrómetro de masas que separa iones gaseosos haciéndolos describir trayectorias estables dentro de una cámara metálica a la que se aplica un campo eléctrico de radiofrecuencia. Al aplicar un campo eléctrico oscilante entre los extremos de la cámara, las trayectorias de iones con un determinado cociente masa/carga se desestabilizan, expulsándolos de la cavidad hacia el detector.

espectrómetro de masas de cuadrupolo de transmisión Espectrómetro de masas que separa los iones haciéndolos pasar por cuatro barras metálicas a las que se aplica campos eléctricos de corriente continua y oscilante. Los iones que resuenan por tener una relación adecuada masa/carga pasan a través de la cámara al detector, mientras que los iones no resonantes se desvían contra las barras y se pierden.

espectrómetro de masas de doble enfoque Espectrómetro que usa sectores eléctricos y magnéticos en serie para obtener una gran resolución.

espectrómetro de masas de sector magnético Método de separación de iones en fase gaseosa de la misma energía cinética, que se hacen pasar por un campo magnético que es perpendicular a su velocidad. De esta forma se modifican las trayectorias de los iones de forma que sólo llegan al detector los que tienen una cierta relación masa/carga. Los demás iones se desvían demasiado o demasiado poco.

espectrómetro de masas de tiempo de vuelo Método de separación de iones gaseosos basado en sus diferencias de velocidad. Los iones, acelerados por un mismo campo eléctrico, tienen velocidades distintas. Los iones más ligeros se mueven más rápidos que los pesados. El espectrómetro de tiempo de vuelo mide el tiempo que tarda cada grupo de iones en atravesar una distancia fija hasta el detector.

espectroscopia de absorción atómica Técnica basada en la absorción de luz por átomos gaseosos libres en una llama o en un horno. Se usa para medir la concentración de átomos.

espectroscopia de emisión atómica Técnica basada en la emisión de luz por átomos excitados térmicamente en una llama o en un horno. Se usa para medir la concentración de átomos.

espectroscopia de emisión por descarga eléctrica Técnica de atomización y excitación mediante un arco, una chispa o una radiación de microondas.

espectroscopia de fluorescencia atómica Técnica en la cual las transiciones electrónicas de los átomos en una llama, horno o plasma son excitadas por luz, y la fluorescencia se observa en ángulo recto respecto al haz incidente.

estado de oxidación Artificio usado para indicar cuántos electrones gana o pierde un átomo neutro, cuando se forma un compuesto. También se llama *número de oxidación*.

estado estándar Cuando se escriben constantes de equilibrio, el estado estándar de un soluto es 1 M y el estado estándar de un gas 1 bar. Se supone que los sólidos y líquidos puros están en su estado estándar.

estado excitado Cualquier estado de un átomo o una molécula que tiene más energía que la mínima que puede tener.

estado fundamental Estado de mínima energía de un átomo o una molécula.

estado singulete Estado con todos sus electrones con espines apareados.

estado triplete Estado electrónico con dos electrones desapareados.

estandarización Proceso consistente en determinar la concentración de un reactivo por reacción con una cantidad conocida de otro.

estequiometría Cálculo de las cantidades de sustancias que intervienen en una reacción química.

estereorradián, sr Unidad de ángulo sólido. En una esfera completa hay 4π estereorradianes.

exactitud Medida de la concordancia entre el valor medido y el valor «verdadero».

exitancia, *M* Potencia por unidad de área irradiada por la superficie de un objeto.

extracción Transferencia de un soluto de una fase a otra. A veces un analito se aísla de una muestra extrayéndolo con un disolvente que lo disuelve.

extracción con disolvente Método para pasar una especie química de una fase líquida a otra. Se usa para separar los componentes de una mezcla.

extracción con fluido supercrítico Extracción de compuestos, normalmente a partir de sólidos, con un disolvente fluido supercrítico.

extracción en fase sólida Procedimiento de preconcentración en el cual se hace pasar una disolución a través de una pequeña columna de fase estacionaria, como C_{18} sobre sílice. Los solutos traza adsorbidos en la columna se pueden eluir con un pequeño volumen de disolvente de fuerza eluyente alta.

extrapolación Estimación de un valor que cae fuera del intervalo de datos medidos.

factor de capacidad, *k* En cromatografía, tiempo de retención de un pico corregido, es decir, dividido por el tiempo necesario para que la fase móvil atraviese la columna. El factor de capacidad es también igual a la relación del tiempo que pasa el soluto en la fase estacionaria por el tiempo que pasa en la fase móvil. También se le llama *factor de retención, relación de capacidad* y *relación de reparto*.

factor de dilución Factor (volumen inicial de reactivo)/(volumen final de disolución) que se utiliza para multiplicar la concentración inicial del reactivo y así hallar la concentración diluida.

factor de respuesta, *F* Factor empírico que mide la respuesta relativa de un detector a un compuesto dado. Se usa en cromatografía de gases para determinar la cantidad de un analito en relación con un estándar interno. Para una mezcla conocida de analito X y estándar S, el factor de respuesta (F) se puede definir mediante la ecuación [X]/[S] = F (señal de X)/(señal de S). Una vez que se ha medido F en una mezcla patrón, se puede hallar [X] en una mezcla problema, si se conoce [S] y el cociente (señal de X)/(señal de S).

factor de retención Véase *factor de capacidad*.

faraday Unidad de capacitancia eléctrica. Un faraday de capacitancia almacenará 1 C de carga a un potencial de 1 V.

fase estacionaria En cromatografía, la fase que no se mueve a través de la columna.

fase estacionaria enlazada En HPLC, fase líquida estacionaria unida por enlace covalente al soporte sólido.

fase móvil En cromatografía, la fase que atraviesa la columna.

fibra óptica Fibra que transporta la luz por reflexión interna total, gracias a que el núcleo transparente tiene un índice de refracción mayor que la envoltura.

fila de fotodiodos Hilera de diodos semiconductores empleada para detectar luz. La hilera se usa normalmente para detectar luz que ha sido dividida en sus correspondientes longitudes de onda. A cada detector llega una pequeña banda de longitudes de onda.

filtración por gel Véase *cromatografía de filtración por gel*.

filtrado Líquido que pasa a través de un filtro.

filtro de paso de banda Filtro que sólo deja pasar una banda de longitudes de onda y absorbe o refleja las restantes.

filtro interferencial Filtro que transmite una banda determinada de longitudes de onda y refleja las demás. La luz transmitida experimenta interferencia constructiva dentro del filtro, mientras que la luz que se refleja experimenta interferencia destructiva.

finos Las partículas más pequeñas de fase estacionaria usada en cromatografía. Es conveniente eliminar los finos antes de empaquetar una columna, porque causan obstrucciones y retardan el flujo del disolvente.

fluido supercrítico Fluido cuya temperatura y presión están por encima de su temperatura y presión críticas. Tiene propiedades tanto de líquido como de gas.

flujo En fenómenos de transporte, flujo es la cantidad de cualquier cosa que atraviesa una unidad de área por unidad de tiempo. Por ejemplo, el flujo de moléculas que se difunden podría ser $mol/(m^2 \cdot s)$. El flujo de calor sería $J/(m^2 \cdot s)$.

flujo electroosmótico Flujo uniforme semejante al de un segmento de un fluido en un tubo capilar por influencia de un campo eléctrico. Cuanto mayor es la carga en la pared del capilar, mayor es el número de contraiones en la doble capa, y más intenso es el flujo electroosmótico.

flujo hidrodinámico Movimiento de un líquido a través de un tubo, impulsado por una diferencia de presión. El flujo hidrodinámico, normalmente, es laminar, con un perfil parabólico de vectores de velocidad, con velocidad máxima en el centro de la corriente y velocidad cero en las paredes.

flujo laminar Movimiento con un perfil de velocidad parabólico de un fluido dentro de un tubo. El movimiento es más rápido en el centro, y nulo en las paredes.

fluorescencia Fenómeno de emisión fotónica de una molécula 10^{-8} a 10^{-4} s después de absorber un fotón. Se debe a una transición entre estados de la misma multiplicidad de espín (p. ej., singulete → singulete).

formalidad, F Lo mismo que concentración formal.

fosfolípido Molécula con un grupo terminal polar que contiene fosfato y una larga cadena hidrocarbonada (lípido).

fosforescencia Emisión de luz durante una transición entre estados de diferente multiplicidad de espín (p. ej. singulete → triplete). La fosforescencia es menos intensa que la fluorescencia, y la emisión tiene lugar entre 10^{-4} y 10^{-5} s después de la absorción de un fotón.

fotómetro de llama Aparato que usa la emisión atómica de llama y un fotómetro de filtros para determinar Li, Na, K y Ca en muestras líquidas. Se usa mucho en laboratorios clínicos.

fotón «Partícula» de luz, de energía $h\nu$, donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de la luz.

fototubo Tubo de vacío con un cátodo fotoemisivo. La corriente eléctrica que circula entre el cátodo y el ánodo es proporcional a la intensidad de la luz que incide sobre el cátodo.

fracción de asociación, α Referida a la reacción de una base (B) con H_2O, es la fracción de base en la forma BH^+.

fracción de disociación, α En la disociación de un ácido (HA), fracción del ácido en la forma A^-.

fracción molar Número de moles de una sustancia en una mezcla dividido por el número total de moles de todos los componentes.

frasco de Mariotte Depósito que mantiene una presión hidrostática constante en cromatografía de líquidos.

frecuencia Número de oscilaciones por segundo de una onda.

fuerza disolvente Véase *fuerza eluyente*.

fuerza eluyente, $\varepsilon°$ En cromatografía, medida de la energía con que se absorbe un disolvente en la fase estacionaria. Cuanto mayor es la fuerza eluyente, más rápidamente eluirá los solutos de la columna. También se llama *fuerza disolvente*.

fuerza iónica, μ Viene dada por $\mu = \frac{1}{2}\sum_i c_i z_i^2$, donde c_i es la concentración del ion i en la disolución y z_i la carga del ion. El sumatorio se extiende a todos los iones en disolución, incluso a los iones cuyos coeficientes de actividad se están calculando.

fugacidad La actividad de un gas. El coeficiente de actividad de un gas se llama coeficiente de fugacidad.

función de acidez de Hammett La acidez de un disolvente que protona la base débil, B, se llama función de acidez de Hammett (H_0), y viene dada por

$$H_0 = pK_a \text{ (para } BH^+) + \log \frac{[B]}{[BH^+]}$$

En disoluciones acuosas diluidas, H_0 es prácticamente igual al pH.

función p Logaritmo (base 10) de una cantidad con signo cambiado $pX = -\log X$.

fundente En preparación de muestras, es el agente que se utiliza como medio para una fusión.

fusión Proceso por el cual una molécula insoluble se disuelve en una sal fundida como Na_2CO_3, Na_2O_2 o KOH. Una vez se ha disuelto la sustancia, se enfría el fundido, se disuelve en disolución acuosa y se analiza.

garantía de calidad Indicaciones cuantitativas que demuestran si se han cumplido los requisitos para obtener datos de calidad. También se refiere al proceso global que incluye el control de la calidad, la evaluación de la calidad y la documentación sobre los procedimientos y resultados diseñados para asegurar una adecuada calidad de los datos.

gas portador Fase móvil en cromatografía de gases.

gas reactivo En una fuente de ionización química en espectrometría de masas, gas reactivo (normalmente metano, isobutano o amoniaco a ~1 mbar) que se convierte en una especie con mucha tendencia a ceder protones, tal como CH_5^+, y que se forma por un proceso de ionización electrónica. El gas reactivo protonado reacciona con el analito para generar analito protonado.

gel Partículas cromatográficas blandas y moldeables de ciertas fases estacionarias, como Sephadex o poliacrilamida.

globar Fuente de radiación IR, fabricada con un material cerámico, como el carburo de Si, que se calienta al paso de la corriente.

grados de libertad En estadística, número de observaciones independientes en las que se basa un resultado.

gráfico de control Gráfico en el que se registran las observaciones periódicas de un proceso, para comprobar si el proceso se mantiene dentro de los límites especificados de control.

gráfico de Gran Gráfico que representa $V_b \cdot 10^{-pH}$ frente al volumen V_b usado para hallar el punto final de una valoración. V_b es el volumen de base (valorante) añadido al ácido que se está valorando. La pendiente de la porción lineal de la gráfica esta relacionada con la constante de disociación del ácido.

gráfico de Scatchard Gráfico usado para hallar la constante de equilibrio de una reacción del tipo $X + P \rightleftharpoons PX$. Es una representación de [PX]/[X] frente a [PX], o cualquier función proporcional a estas cantidades. El valor de la pendiente de la curva es la constante de equilibrio.

guía de onda Capa plana en la que la luz se refleja totalmente.

hercio, Hz Unidad de frecuencia, s^{-1}.

heterogéneo No uniforme en sus distintas partes.

HETP (*height equivalent to a theoretical plate*) Véase *altura equivalente a un plato teórico*.

hidrólisis «Reacción con el agua.» La reacción $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$ con frecuencia se llama hidrólisis de una base.

higroscópico Que toma rápidamente agua de la atmósfera.

hipótesis nula En estadística, la suposición de que dos cantidades no difieren entre sí o que dos métodos no dan resultados diferentes.

homogéneo Tiene la misma composición en todas partes.

horno de grafito En espectroscopia atómica, varilla de grafito hueca que se puede calentar eléctricamente hasta unos 2500 K, donde se puede descomponer y atomizar la muestra.

hueco Ausencia de un electrón en un semiconductor. Cuando un electrón vecino se mueve para ocupar un hueco, se crea un nuevo hueco en el sitio de donde proviene el electrón. De este modo, en un sólido los huecos se mueven de la misma manera que se mueven los electrones.

incertidumbre absoluta Expresión del margen de incertidumbre asociada a una medida. Entendida como error absoluto, también podría significar la diferencia entre el valor medido y el valor «verdadero».

incertidumbre relativa Incertidumbre de una magnitud dividida por el valor de la magnitud. De ordinario se expresa como % de la cantidad medida.

incineración En análisis gravimétrico, primero se seca con cuidado el precipitado (y el papel de filtro). Después, el papel de filtro se incinera a una temperatura intermedia para destruir el papel, sin dejar que se inflame. Finalmente, se calcina el precipitado a alta temperatura, para convertirlo en su forma analítica.

incineración húmeda Destrucción de la materia orgánica de una muestra con un reactivo líquido (como $HClO_4$ acuoso hirviendo), antes de analizar un componente inorgánico.

incineración seca Oxidación de materia orgánica con O_2 a alta temperatura que deja componentes inorgánicos para el análisis.

inclusión Impureza que ocupa puntos de la red de un cristal.

indicador Compuesto que tiene una propiedad física (normalmente, el color) que cambia bruscamente en las proximidades del punto de equivalencia de una reacción química.

indicador de adsorción Indicador usado en valoraciones de precipitación que se caracteriza porque se adsorbe en el precipitado y cambia de color cuando la superficie del precipitado cambia de signo en el punto de equivalencia.

indicador de ion metálico Compuesto cuyo color varía cuando está enlazado a un ion metálico.

indicador redox Compuesto indicador usado para detectar el punto final de una valoración redox, porque sus distintos estados de oxidación tienen diferente color. El potencial estándar del indicador debe ser tal que el cambio de color se produzca lo más cerca posible del punto de equivalencia de la valoración.

índice de Kovats En cromatografía, un índice de retención que compara el tiempo de retención corregido de una muestra problema con el de los dos alcanos lineales, eluidos antes y después del problema.

índice de refracción, *n* La velocidad de la luz en un medio vale c/n, donde c es la velocidad de la luz en el vacío y n es el índice de refracción del medio. El índice de refracción también mide el ángulo en que se desvía un rayo de luz cuando pasa de un medio a otro. La ley de Snell dice que n_1 sen $\theta_1 = n_2$ sen θ_2, donde n_i es el índice de refracción en un medio, y θ_i es el ángulo que forma el rayo con la normal entre los dos medios.

índice de retención, *I* En cromatografía de gases, el índice de retención de Kovats es una escala logarítmica que relaciona el tiempo de retención de un compuesto y el de alcanos lineales.

inmunoensayo Análisis mediante anticuerpos.

intensidad Véase *irradiancia, potencia radiante*.

interacción alostérica Efecto causado en una parte de una molécula por una reacción química o un cambio conformacional que tiene lugar en otra parte de la molécula.

intercambiador aniónico Intercambiador iónico con grupos cargados positivamente, unidos por enlace covalente al soporte. Puede fijar aniones reversiblemente.

intercambiador catiónico Intercambiador de iones con grupos cargados negativamente, unidos al soporte con enlace covalente, y que se puede saturar con cationes de forma reversible.

interferencia Fenómeno por el cual la presencia de una sustancia cambia la señal analítica del analito.

interferencia de ionización En espectroscopia atómica, descenso de la intensidad de señal como resultado de la ionización de los átomos del analito.

interferencia espectral En espectroscopia atómica, cualquier proceso físico que afecta a la intensidad de la luz de la longitud de onda de trabajo. La crean sustancias que absorben, dispersan o emiten luz de esa longitud de onda.

interferencia isobárica En espectrometría de masas, solapamiento de 2 picos con casi la misma masa. Por ejemplo, $^{41}K^+$ y $^{40}ArH^+$ difieren en 0,01 u.m.a., y aparecen como un único pico si la resolución del espectrómetro no es suficientemente grande para separarlos.

interferencia química En espectroscopia atómica, cualquier reacción química que disminuye la eficiencia de atomización.

interferograma Gráfico que representa la intensidad de luz frente al retraso (o tiempo) de la radiación que emerge de un interferómetro.

interferómetro Dispositivo con un divisor de haz, un espejo fijo y un espejo móvil, que divide la luz que entra en dos haces que interfieren entre sí. El grado de interferencia depende de la diferencia de caminos de los dos haces.

interpolación Estimación del valor de una cantidad entre dos valores conocidos.

interpolación lineal de lo que resulta que $x = 14{,}89$.

intervalo de confianza Intervalo de valores dentro del cual existe una probabilidad especificada de que se encuentre el verdadero valor.

intervalo de transición Intervalo de pH en el que un indicador ácido-base cambia de color. En el caso de un indicador redox, es el intervalo de potencial en el que cambia de color.

intervalo de validez Diferencia entre el valor más alto y más bajo de un conjunto de datos.

intervalo dinámico Intervalo de concentraciones del analito que produce un cambio de respuesta del detector.

intervalo lineal Intervalo de concentración dentro del cual la variación de la respuesta del detector es proporcional a la variación de la concentración del analito.

inversión de la población Condición necesaria para que funcione un láser, y que consiste en que la población de un nivel excitado de energía es mayor que el de menor energía.

inyección con división Usada en cromatografía capilar de gases para inyectar una pequeña fracción de muestra en la columna, descartando el resto de muestra.

inyección electrocinética En electroforesis capilar, uso de un campo eléctrico para inyectar la muestra en el capilar. Como las distintas especies tienen movilidades diferentes, la muestra inyectada no tiene la misma composición que la muestra original.

inyección en columna Usada en cromatografía de gases para introducir directamente en la columna una muestra térmicamente inestable sin calentarla excesivamente en el inyector. El soluto se condensa en la cabeza de la columna, que se encuentra a una temperatura baja, y luego se eleva la temperatura para iniciar la cromatografía.

inyección hidrodinámica En electroforesis capilar, uso de una diferencia de presión entre los dos extremos de un capilar para inyectar la muestra en el capilar. Se puede hacer aplicando presión en un extremo, aplicando succión en un extremo, o por sifón.

inyección sin división Se usa en cromatografía capilar de gases en análisis de trazas y en análisis cuantitativo. Se inyecta en la columna toda la muestra en un disolvente de bajo punto de ebullición. Concentrando la muestra por atrapamiento de disolvente (condensación por debajo de su punto de ebullición) o por atrapamiento en frío (condensación de solutos muy por debajo de sus puntos de ebullición). A continuación la columna se calienta para iniciar la separación.

ion acuo Especies $M(H_2O)_n^{m+}$ que sólo contienen el catión M y sus ligandos de agua fuertemente unidos.

ion amonio El ion amonio es NH_4^+. Un ion amonio es alguno de los iones RNH_3^+, $R_2NH_2^+$, R_3NH^+o R_4N^+, donde R es un sustituyente orgánico.

ion amonio cuaternario Catión que contiene cuatro sustituyentes unidos a un átomo de nitrógeno; por ejemplo, el ion tetraetilamonio $(CH_3CH_2)_4N^+$.

ion complejo Nombre histórico dado a un ion que contiene dos o más iones o moléculas estables por sí mismos, por ejemplo $CuCl_2^-$ contiene Cu^+ y $2Cl^-$.

ion híbrido Molécula con una carga positiva localizada en un punto, y una carga negativa localizada en otro.

ion hidronio, H_3O^+ Es lo que realmente queremos decir cuando escribimos $H^+(aq)$.

ion molecular En espectrometría de masas, ion que no ha perdido o ganado átomos durante la ionización.

ion piloto En polarografía, un estándar interno.

ion precursor En espectrometría de masas tándem (detección de reacción seleccionada, el ion seleccionado en el primer analizador de masas, y que se fragmenta en la cámara de colisión.

ion producto En espectrometría de masas tándem (por detección de reacción seleccionada), el fragmento iónico de la primera colisión seleccionado por el último analizador de masas que pasa al detector.

ionización electrónica Bombardeo de las moléculas de analito, M, con electrones de alta energía procedentes de la fuente de iones de un espectrómetro de masas para obtener el catión radical, M^+, y fragmentos procedentes de M^+.

ionización química Método para producir iones de forma suave en espectrometría de masas, sin fragmentar mucho la molécula del analito, M. Se bombardea con electrones un gas reactivo, como el metano, para producir CH_5^+, que cede luego H^+ a M, formando MH^+.

ionización química a presión atmosférica Método para acoplar la cromatografía líquida a la espectrometría de masas. El líquido se nebuliza en un fino aerosol mediante un flujo de gas coaxial y la aplicación de calor. Los electrones procedentes de una descarga con corona de alto voltaje crean cationes y aniones a partir del analito que sale de la columna de cromatografía. La especie más común observada con esta interfaz es MH^+, el analito protonado, que se presenta poco fragmentado.

ionización/desorción por láser asistida por matriz, MALDI Técnica relativamente suave para introducir iones macromoleculares intactos de carga única procedentes de macromoléculas en fase gaseosa. Consiste en mezclar íntimamente el analito con un gran exceso de una molécula pequeña que absorba en el UV, y esta mezcla sólida se irradia con un impulso de láser UV. La molécula pequeña (la matriz) absorbe la radiación, se ioniza, se evapora y se expande formando un chorro supersónico, que arrastra el analito a la fase gaseosa. Aparentemente, los iones de la matriz tranfieren carga al analito.

ionóforo Molécula con un exterior hidrófobo y un interior hidrófilo polar, que puede albergar a un ion y llevarlo a través de una fase hidrófoba (como una membrana celular).

irradiancia Potencia por unidad de área de un haz de radiación electromagnética (W/m^2). También se llama *potencia radiante* o *intensidad*.

jeringa Aparato que consiste en un cilindro calibrado donde se succiona líquido mediante un émbolo. Al presionar el émbolo se vierte el líquido a través de una aguja.

julio, J Unidad SI de energía. Se consume 1 J cuando una fuerza de 1 N actúa a lo largo de una distancia de 1 m. Esta energía equivale a la que se necesita para elevar un metro una masa de 102 g.

kelvin, K Unidad absoluta de temperatura tal que la temperatura del agua en su punto triple (donde agua, hielo y vapor de agua están en equilibrio) es 273,16 K, y el cero absoluto de temperatura es 0 K.

kilogramo, kg Masa de 1 cilindro determinado de Pt/Ir guardado en la oficina internacional de pesos y medidas de Sèvres, Francia.

lámpara de arco de deuterio Fuente de banda ancha de radiación UV. Una descarga eléctrica (una chispa) en el seno de gas deuterio hace que las moléculas de D_2 se disocien y emitan radiación de muchas longitudes de onda.

lámpara de cátodo hueco Lámpara que emite rayas atómicas, muy estrechas, características del elemento con que está hecho el cátodo.

lámpara de wolframio Bombilla ordinaria de filamento de wolframio, que se calienta por el paso de la corriente eléctrica, y emite luz visible.

láser Fuente de radiación intensa, coherente y monocromática. La luz se produce por emisión de radiación estimulada, a partir de un medio en el que un estado excitado ha sido «bombeado» y se encuentra más poblado. Coherencia significa que toda la luz que sale del láser tiene la misma fase.

lavado ácido Tratamiento del material de vidrio con HCl 3-6 M durante más de 1 hora (seguido de lavado a fondo con agua destilada y conservación en agua destilada) para eliminar trazas de cationes adsorbidos en la superficie del vidrio y sustituirlos por H^+.

ley de Beer Relaciona la absorbancia (A) de una muestra con su concentración (c), camino óptico (b) y la absortividad molar (ε): $A = \varepsilon bc$.

ley de Henry La presión parcial de un gas en equilibrio con el gas disuelto en una disolución es proporcional a la concentración del gas disuelto: $P = K$ [gas disuelto]. La constante k se llama constante de Henry. Es función del gas, del líquido y de la temperatura.

ley de acción de masas Afirma que en una reacción química $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$ la condición de equilibrio es $K = \mathcal{A}_C^c \mathcal{A}_D^d / \mathcal{A}_A^a \mathcal{A}_B^b$ es la actividad de la especie $\mathcal{A}_i$. La ley se usa normalmente de forma aproximada, sustituyendo actividades por concentraciones.

ley de desplazamiento de Wien Fórmula aproximada de la longitud de onda del máximo de emisión, λ_{max}, de un cuerpo negro: $\lambda_{max} \cdot T \approx hc/5k = 2{,}878 \times 10^{-3}$ m·K, donde T es la temperatura en K, h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz y k es la constante de Boltzmann. Es válida para $T > 100$ K.

ley de Ohm Afirma que la corriente (I) que pasa por un circuito es directamente proporcional al voltaje (E) e inversamente proporcional a la resistencia (R): $I = E/R$.

ley de Snell Relaciona el ángulo de refracción (θ_2) con el ángulo de incidencia (θ_1) de la luz, que pasa de un medio de un índice de refracción n_1 a un medio de índice de refracción n_2: n_1 sen $\theta_1 = n_2$ sen θ_2. Los ángulos se miden en relación con la normal a la superficie que separa los dos medios.

leyes de Faraday Estas dos leyes afirman que el grado en que transcurre una reacción electroquímica es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que pasa a través de la célula. La masa de sustancia que reacciona es proporcional a su masa formal e inversamente proporcional al número de electrones que intervienen en su semirreacción.

ligando Átomo o grupo atómico unido a un átomo central en una molécula. De ordinario, el término se usa para significar cualquier grupo unido a cualquier elemento de interés.

ligando hexadentado Ligando que se enlaza a un átomo metálico a través de seis de sus átomos.

ligando monodentado Ligando que se enlaza a un ion metálico a través de un único átomo.

ligando multidentado Ligando que se enlaza a un ion metálico a través de más de un átomo.

ligando quelante Ligando que se enlaza a un metal a través de más de un átomo.

límite de cuantificación Mínima señal que se puede medir «con exactitud», a menudo considerada como la señal media del blanco más diez veces la desviación estándar de baja concentración.

límite de detección Concentración de un elemento que da una señal igual a dos veces el nivel de ruido, pico a pico, de la línea base.

límite de informe Concentración por debajo de la cual las normas dicen que la información que se debe dar de un analito es «no detectado». El límite de informe es típicamente 5 a 10 veces mayor que el límite de detección.

límite inferior de detección Véase *límite de detección*.

linealidad Medida de lo bien que se ajustan los datos de un gráfico a una línea recta.

líquido sobrenadante El líquido que queda por encima de un sólido después de una precipitación. También se llama, simplemente, *sobrenadante*.

litro, L Definido en 1964 exactamente como 1000 c.c.

logaritmo El logaritmo en base 10 (log) de n es a si $10^a = n$ (que significa log $n = a$). El logaritmo natural de n es a si $e^a = n$ (que significa ln $n = a$). El número e (= 2,7182818…) es la llamada base de los logaritmos naturales.

logaritmo natural El logaritmo natural (ln) de a es b si $e^b = a$. Véase también *logaritmo*.

longitud de onda, λ Distancia entre dos crestas consecutivas de una onda.

lorentziana Función analítica usada normalmente para describir la forma de una banda espectroscópica: amplitud $= A_{max}\Gamma^2 / [\Gamma^2 + (\nu - \nu_0)^2]$, donde ν es la frecuencia (o número de ondas), ν_0 es la frecuencia (o número de ondas) del centro de la banda, 2Γ es la mitad de la anchura a la mitad de altura, y A_{max} es la amplitud máxima.

lote Todo el material que se tiene que analizar. Por ejemplo, una botella de reactivo, un lago o la carga de grava de un camión.

luminiscencia Emisión de luz por una molécula.

luz blanca Luz con todos sus componentes de longitudes de onda.

luz colimada Luz cuyos rayos se propagan paralelamente.

luz difusa (*stray light*) Véase *luz parásita*.

luz monocromática Luz de una única longitud de onda (o color).

luz parásita (*stray light*) En espectrofotometría, luz que llega al detector y que no forma parte de la banda estrecha de longitudes de onda esperada del monocromador. También se llama *luz difusa*.

MALDI Véase *ionización/desorción por láser asistida por matriz*.

mantisa Parte de un logaritmo que se encuentra a la derecha del punto decimal.

masa atómica Número de gramos de un elemento que contiene el número de Avogadro de átomos.

masa constante En análisis gravimétrico, el producto se calienta y se enfría a temperatura ambiente, en un desecador, hasta que las pesadas sucesivas sean «constantes». No existe una definición estándar de masa constante; pero en trabajos ordinarios se toma como ± 0,3 mg. La constancia está normalmente limitada por la cantidad de agua higroscópica, irreproducible, que pueda adsorber la muestra durante el enfriamiento en el desecador y durante la pesada.

masa equivalente Masa de una sustancia que contiene un equivalente.

masa fórmula o formal, MF Masa que contiene un mol de la fórmula química indicada de una sustancia. P. ej. el peso fórmula de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ es la suma de las masas de Cu, SO_4^{2-} y cinco moléculas de agua.

masa molecular Número de gramos de una sustancia que contiene tantas moléculas como el número de Avogadro.

masa nominal Masa entera de la especie con el isótopo más abundante de los átomos que constituyen al compuesto. Los isótopos más abundantes de C, H y Br son ^{12}C, ^1H y ^{79}Br. Por consiguiente, la masa nominal de C_2H_5Br es $(2 \times 12) + (5 \times 1) + (1 \times 79) = 108$.

material ferroeléctrico Sólido con una polarización (dipolo) eléctrica permanente en ausencia de un campo eléctrico externo. La polarización se debe a la alineación de las moléculas dentro del sólido.

material heterogéneo distribuido aleatoriamente Material cuya composición varía aleatoriamente a pequeña escala. Cuando se toma una muestra de un material heterogéneo para analizarlo, se toman muchas porciones de composición diferente.

material heterogéneo segmentado Material que tiene distintas regiones con diferente composición.

materiales estándar de referencia Muestras certificadas, que vende el National Institute of Standards and Technology, entre otras instituciones, que contienen concentraciones o cantidades conocidas de analitos determinados. Se usan para estandarizar procedimientos de ensayo con una cantidad conocida de reactivo estándar.

matraz aforado Véase *matraz volumétrico*.

matraz volumétrico Matraz de cuello alto y estrecho con una señal de calibrado. Cuando el nivel del líquido se encuentra en la señal de calibrado, el matraz contiene el volumen de líquido especificado. También se llama *matraz aforado*.

matriz Medio que contiene el analito. En muchos análisis es importante que los patrones se preparen en la misma matriz que la muestra problema.

máximo de electrocapilaridad Potencial al que se anula la carga neta sobre una gota de Hg, pendiente de un electrodo de gotas de mercurio (y al que la tensión superficial de la gota es máxima).

mechero de premezcla En espectroscopia atómica, mechero en que la muestra se nebuliza y mezcla junto con el combustible y el oxidante, antes de ser conducida a la llama.

media Suma de varios valores dividida por el número de valores. También llamada *promedio*.

media geométrica Para una serie de n medidas de valores x_i, la media geométrica $= \sqrt[n]{x_1 \cdot x_2 \cdots x_n}$.

mediador En electrolisis, molécula añadida a una disolución para transportar electrones entre el electrodo y una especie disuelta. Se usa cuando la especie de interés no puede reaccionar directamente en el electrodo, o cuando su concentración es tan baja que reaccionan preferentemente otros reactivos.

mediana En una serie de datos, el valor que tiene igual número de datos por encima y por debajo de él.

medidas replicadas Medidas repetidas de la misma magnitud.

membrana de intercambio iónico Membrana que contiene grupos cargados, unidos a la membrana por enlaces covalentes. Los iones de carga opuesta que hay en la disolución penetran libremente en la membrana, pero los iones de igual carga tienden a ser excluidos de la membrana por las cargas que tiene enlazadas.

menisco Superficie curvada de un líquido.

método de Job Véase *método de las variaciones continuas*.

método de las variaciones continuas Procedimiento para hallar la estequiometría de un complejo, preparando una serie de disoluciones de diferente relación metal-ligando. La relación que dé la máxima señal (p. ej. absorbancia espectrofotométrica) es la que corresponde a la estequiometría del complejo. También se llama *método de Job*.

método de mínimos cuadrados Véase *mínimos cuadrados*.

metro, m Se define como la distancia recorrida por la luz en el vacío durante 1 / 299 792 458 de un segundo.

mezcla equimolecular de compuestos Contiene igual número de moles de cada compuesto.

micela Agregado de moléculas con grupos de cabeza iónicos y colas largas no polares. El interior de la mezcla se parece a un disolvente hidrocarburo, mientras que el exterior interacciona intensamente con la disolución acuosa.

microelectrodo Electrodo muy pequeño de un diámetro hasta 10 mm. Los microelectrodos pueden utilizarse en recintos muy pequeños, como células vivas. Sus pequeñas corrientes originan caídas óhmicas pequeñas, de modo que se pueden usar en medios no acuosos mal conductores. La pequeña capacitancia de la doble capa posibilita que su voltaje cambie rápidamente, lo que permite estudiar especies de corta vida.

microextracción en fase sólida Extracción de compuestos presentes en líquidos o gases mediante una fibra recubierta que se encuentra dentro de la aguja de una jeringa. Después de la extracción, la fibra se introduce dentro de la aguja, con la cual se atraviesa el septo de un cromatógrafo. Una vez dentro del inyector se saca la fibra, y los solutos adsorbidos se desorben por calefacción (en cromatografía de gases) o mediante un disolvente (en cromatografía de líquidos).

migración Movimiento de los iones en una disolución, inducido electrostáticamente por acción de un campo eléctrico.

mínimos cuadrados Proceso de ajustar una función matemática a un conjunto de puntos experimentales minimizando la suma de los cuadrados de las distancias de los puntos a la curva.

miscible Líquido que forma una sola fase cuando se mezcla con otro líquido en cualquier proporción.

modificador de matriz Sustancia añadida a la muestra en espectroscopia atómica, para retrasar la evaporación del analito hasta que la matriz esté completamente calcinada.

mol Cantidad de sustancia que contiene tantas moléculas como átomos en 12 g de ^{12}C. Aproximadamente hay $6{,}0221367 \times 10^{23}$ moléculas por mol.

molalidad, m Número de moles de soluto por kilogramo de disolvente.

molaridad, M Número de moles de soluto por litro de disolución.

molécula anfiprótica Molécula que puede actuar como dador o como aceptor de protones. La especie intermedia de ácidos polipróticos es anfiprótica.

molécula protonada En espectrometría de masas, el ion MS^+ que resulta de la adición de H^+ al analito.

molino de bolas Tambor donde una muestra sólida se muele en un fino polvo mediante percusión con bolas cerámicas duras.

monocromador Dispositivo (normalmente un prisma, red o filtro) que selecciona una única longitud de onda de luz.

mortero y maza Recipiente de cerámica dura o acero en el que se tritura una muestra sólida con una maza dura.

movilidad La velocidad última que una molécula alcanza en un campo de 1 V/m. Velocidad = movilidad × campo

movilidad aparente La constante de proporcionalidad (μ_{app}) entre la velocidad neta (u_{neta}) de un ion en una disolución y el campo eléctrico aplicado (E): $u_{neta} = \mu_{app}E$. La movilidad aparente es la suma de la movilidad electroforética y la movilidad electrosmótica.

movilidad electroforética, μ_{ef} Constante de proporcionalidad entre la velocidad electroforética de un ion presente en la disolución y el campo eléctrico aplicado (E): $u_{ep} = \mu_{ep}E$.

movilidad electroosmótica, μ_{eo} Constante de proporcionalidad entre la velocidad electroosmótica, de un fluido en un capilar y el campo eléctrico aplicado (E): $u_{eo} = \mu_{eo}E$.

muestra aleatoria Muestra global obtenida tomando de forma aleatoria porciones de todo el lote.

muestra bruta Véase *muestra global*.

muestra compuesta Muestra representativa preparada a partir de un material heterogéneo. Si el material consta de diferentes regiones, la muestra compuesta se obtiene con porciones de cada región, en cantidades relativas proporcionales al tamaño de cada una de ellas.

muestra de control de calidad Muestra que contiene una cantidad conocida de analito. Las muestras de control de calidad (normalmente preparadas por el analista) se intercalan con las muestras problema durante el análisis de rutina, para comprobar que en el control de calidad se obtienen las concentraciones conocidas de analito.

muestra de laboratorio Porción de la muestra total que se toma para realizar el análisis en el laboratorio. Debe tener la misma composición que la muestra total.

muestra global Material tomado del lote que se va a analizar. Normalmente se escoge de modo que sea representativa de todo el lote. También se la llama *muestra bruta*.

muestreo Proceso de seleccionar una muestra representativa para hacer el análisis.

nebulización Proceso de disgregación de una muestra líquida, que la transforma en una niebla de finas gotitas.

nebulización de iones Véase *electronebulización*.

nebulizador En espectroscopia atómica, dispositivo que transforma el líquido en una nube de finas gotitas.

nefelometría Técnica basada en la medida de la intensidad de luz dispersa por una suspensión, y mediante la cual se puede determinar la concentración de las partículas suspendidas.

neutralización Proceso que consiste en añadir una cantidad estequiométricamente equivalente de un ácido a una base o viceversa.

newton, N Unidad SI de fuerza. Un newton acelera la masa de 1 kg con una aceleración con 1 m/s^2.

no electrolito Sustancia que no se disocia en iones cuando se disuelve.

normalidad Es n veces la molaridad de un reactivo redox, donde n es el número de electrones cedidos o aceptados por esta especie en una reacción química determinada. En ácidos y bases es también n veces la molaridad, pero n es el número de protones, cedidos o aceptados por la especie.

nucleación Proceso por el cual las moléculas en disolución se aglomeran al azar formando pequeños agregados.

número de Avogadro Número de átomos contenidos en exactamente 0,012 kg de ^{12}C.

número de onda, $\tilde{\nu}$ El inverso de la longitud de onda, $1/\lambda$.

número de oxidación Véase *estado de oxidación*.

objetivos de calidad de los datos Exactitud, precisión y exigencias de muestreo de un método analítico.

oclusión Atrapamiento de una impureza (a veces junto con disolvente) dentro de una bolsa creada en el interior de un cristal durante su crecimiento.

ohmio, Ω Unidad SI de resistencia eléctrica. Si circula una corriente de 1 A en un circuito bajo una diferencia de potencial de 1 V, la resistencia del circuito es de 1 Ω.

onda anódica En polarografía, flujo de corriente debido a la oxidación del analito.

onda catalítica Onda que resulta cuando el producto de una reacción polarográfica se regenera rápidamente por reacción con otra especie, aumentando así la altura de la onda polarográfica.

onda evanescente Luz que «se escapa» de una fibra óptica, o una guía de ondas, en la cual se propaga por reflexión total interna.

onda polarográfica El aumento de corriente con forma de S durante una reacción redox en polarografía.

optodo Sensor basado en una fibra óptica. También se llama *optrodo*.

optrodo Véase *optodo*.

orbital molecular Describe la distribución de un electrón dentro de una molécula.

ordenada en el origen Dada una recta de ecuación $y = mx + b$, la ordenada en el origen es b. Es, pues, el valor de y cuando $x = 0$.

ordenadas Eje vertical (y) de un gráfico

osmolaridad Expresión de la concentración que da el número total de partículas (iones y moléculas) por litro de disolución. En no electrolitos, como la glucosa, la osmolaridad es igual a la molaridad. En el caso de electrolitos fuertes, como $CaCl_2$, la osmolaridad es 3 veces la molaridad, porque cada mol de $CaCl_2$ produce 3 moles de iones ($Ca^{2+} + 2Cl^-$).

oxidabilidad En un agua natural o en una muestra de desecho industrial, cantidad de O_2 equivalente a la cantidad de KMnO4 consumido por tratamiento a reflujo de la muestra con permanganato patrón. Cada $KMnO_4$ consume 5 electrones y es equivalente a 1,25 mol de O_2.

oxidación Pérdida de electrones o elevación del estado de oxidación.

oxidante Véase *agente oxidante*.

papel de filtro sin cenizas Papel especialmente tratado que apenas deja residuo después de la calcinación. Se usa en análisis gravimétrico.

papel de pesar Usado como soporte cuando se pesa un sólido en la balanza. El papel debe estar satinado, de modo que el sólido se pueda pasar luego fácilmente a un recipiente.

par ácido-base conjugado Ácido y base que sólo difieren por la ganancia o pérdida de un solo protón.

par iónico Asociación de anión y catión que se mantienen unidos por atracción electrostática. En disolventes menos polares que el agua, normalmente los iones se encuentran formando pares iónicos.

par redox Par de reactivos que intervienen en una reacción de transferencia electrónica; por ejemplo, $Fe^{3+} | Fe^{2+}$ o $MnO_4^- | Mn^{2+}$.

parte difusa de la doble capa Región de la disolución contigua a una superficie cargada, en la que existe exceso de contraiones, atraídos por la carga de la superficie. El grosor de esta capa es de 0,3-10 nm.

partículas microporosas Fase estacionaria cromatográfica que consta de partículas porosas de un tamaño entre 3 y 10 mm, de gran eficacia y gran capacidad de soluto.

partículas peliculares Tipo de fase estacionaria usada en cromatografía de líquidos. Consta de películas finas de líquido que recubren bolitas esféricas. Tiene una gran eficacia (pequeña altura de plato), pero pequeña capacidad.

pascal, Pa Unidad de presión = $1 N/m^2$. En una atmósfera hay 101 325 Pa

pasta (*mull*) Dispersión de un sólido fino en un aceite

patrón interno Cantidad conocida de un compuesto añadido a una disolución que contiene una cantidad desconocida de analito. Después se mide la concentración del analito en relación con la del patrón interno.

patrón primario Reactivo que es suficientemente puro y estable para ser usado directamente después de ser pesado. Toda la masa pesada se considera reactivo puro.

pendiente Dada la ecuación de una recta $y = mx + b$, la pendiente es el valor de m. Es la relación $\Delta y/\Delta x$ de cualquier porción de una curva.

peptización Ocurre cuando se lava un precipitado iónico con agua destilada, en cuyo caso se eliminan los iones que neutralizan las cargas de las partículas individuales, impidiendo así que las partículas se mantengan aglomeradas. Las partículas se desintegran, y pasan a través del filtro junto con el líquido de lavado.

peso específico Cantidad adimensional que mide la masa de una sustancia dividida por la masa de igual volumen de agua a 4 °C.

pH Se define como $pH = -\log \mathcal{A}_{H^+}$, donde $\mathcal{A}_{H^+}$ es la actividad de H^+. En la mayoría de las aplicaciones aproximadas, el pH se toma como $-\log [H^+]$.

pH isoeléctrico Véase *punto isoeléctrico*.

pH isoiónico Véase *punto isoiónico*.

pH-estato Dispositivo que mantiene un pH constante en una disolución mediante inyección continua (o mediante generación electroquímica) de ácido o de base que contrarrestan los cambios de pH.

pHmetro Potenciómetro muy sensible usado junto con un electrodo de vidrio para medir el pH.

pico base El pico más intenso de un espectro de masas.

pila de concentración Véase *célula de concentración*.

pila galvánica Véase *célula galvánica*.

pila Weston Fuente extremadamente estable de voltaje, basada en la reacción $Cd(s) + HgSO_4(aq) \rightleftharpoons CdSO_4(aq) + Hg(l)$. A menudo se usa para estandarizar los potenciómetros.

pipeta Tubo de vidrio calibrado para verter una cantidad fija o variable de líquido.

pirólisis Descomposición térmica de una sustancia.

p*K* El logaritmo (en base 10), con signo cambiado, de una constante de equilibrio $pK = -\log K$.

plano exterior de Helmholtz Plano imaginario que pasa a través de los centros de los iones hidratados, justo por la parte exterior de la capa de moléculas específicamente adsorbidas en la superficie de un electrodo.

plano interior de Helmholtz Plano imaginario que pasa a través de los centros de los átomos o moléculas, específicamente adsorbidos sobre un electrodo.

plasma Gas muy caliente que contiene iones libres y electrones, así como moléculas neutras.

plasma acoplado por inducción Plasma a alta temperatura que debe su energía a un campo oscilante de radiofrecuencia. Se utiliza para atomizar la muestra en espectroscopia de emisión atómica.

plataforma de L´vov Plataforma sobre la que se coloca la muestra en un horno de grafito en espectroscopia atómica, para impedir que la muestra se vaporice antes de que las paredes alcancen una temperatura constante.

plato teórico Concepto imaginario que en cromatografía denota un segmento de columna en el que tiene lugar un equilibrio del soluto entre la fase móvil y estacionaria. El número de platos teóricos de una columna de picos gaussianos viene definido por $N = t_r^2/\sigma^2$, donde t_r es el tiempo de retención de un pico, y σ la desviación estándar de su banda.

poder de resolución En espectrometría de masas, el valor de m/z de un pico que se puede distinguir de otro que difiere de él en una unidad de masa. Si el poder de resolución se toma como $m/\Delta m$, se acepta un solapamiento en la base de los picos del 10% de la altura de picos. Si el poder de resolución se toma como $m/\Delta m_{1/2}$ entonces el mínimo entre dos picos se encuentra a un 8% por debajo de las alturas de los picos. En estas definiciones, Δm es la separación entre los picos, y $\Delta m_{1/2}$ es la anchura de los picos a la mitad de la altura máxima.

polarizabilidad La constante de proporcionalidad que relaciona el dipolo inducido con la fuerza del campo eléctrico. Cuando una molécula se sitúa en un campo eléctrico, se induce un dipolo en la molécula por la atracción de los electrones hacia el polo positivo, y la atracción de los núcleos hacia el polo negativo.

polarización cinética Se presenta siempre que el proceso electródico tiene asociado un sobrepotencial.

polarización por concentración Se presenta cuando la reacción electródica es tan rápida que la concentración del soluto en las proximidades de la superficie del electrodo no es la misma que la concentración en el seno de la disolución.

polarografía Voltametría que utiliza electrodos de gotas de mercurio.

polarografía de corriente continua Forma clásica de polarografía en la que se aplica una rampa de voltaje lineal al electrodo de trabajo.

polarografía de muestreo de corriente Técnica polarográfica consistente en aumentar el voltaje en cada gota de Hg, y medir la corriente durante un breve intervalo de tiempo al final de la gota.

polarografía diferencial de impulsos Técnica basada en la medida de la corriente al principio y al final de impulsos de potencial, superpuestos a una onda ordinaria. Es más sensible que la polarografía ordinaria, y la señal se parece mucho a la derivada de una onda polarográfica.

polarografía normal de impulsos Técnica polarográfica basada en la aplicación de un impulso de voltaje a cada gota de mercurio en las proximidades del final de su vida. La corriente se mide durante un breve intervalo de tiempo hacia el final de cada impulso. Se reduce el voltaje al valor de su línea base en la mayor parte de la vida de cada gota, y se aplica el impulso sólo hacia el final de la gota.

polarógrafo Instrumento usado para obtener y registrar un polarograma.

polarograma Gráfico que muestra la relación entre corriente y potencial durante un análisis polarográfico.

policromador Dispositivo que divide la luz en las longitudes de onda que la componen y dirige cada pequeña banda de longitudes de onda a una región diferente.

polímero de imprenta molecular Polímero sintetizado en presencia de una molécula plantilla. Después de quitar la plantilla el polímero presenta un hueco con la forma exacta para acomodar a la plantilla, y los grupos funcionales del polímero están localizados de tal forma que se pueden unir a los grupos funcionales de la plantilla.

porcentaje en peso Se define como (masa de soluto/masa de disolución) $\times$ 100.

porcentaje en volumen Se define como (volumen de soluto/volumen de disolución) $\times$ 100.

porcentaje peso/volumen Se define como (masa de soluto/volumen de disolución) $\times$ 100.

porción de ensayo Parte de la muestra de laboratorio usada para hacer un análisis. También se llama *alícuota*.

postprecipitación La adsorción de impurezas, de suyo solubles, en la superficie de un precipitado después que haya acabado precipitación.

potencia Cantidad de energía por unidad de tiempo (J/s).

potencia radiante Véase *irradiancia, intensidad*.

potencial Véase *potencial eléctrico*.

potencial de asimetría Cuando la actividad del analito es la misma dentro y fuera de un electrodo selectivo de iones, no debería haber voltaje a través de la membrana. Pero, en realidad, las dos superficies nunca son idénticas y normalmente se observa un cierto voltaje llamado potencial de asimetría.

potencial de descomposición En un electrolisis, voltaje al que comienza a tener lugar rápidamente la reacción.

potencial de semionda Potencial en el punto medio del incremento de corriente en una onda polarográfica.

potencial de un único electrodo Voltaje medido cuando al terminal positivo de un potenciómetro se conecta el electrodo de interés, y al terminal negativo un electrodo estándar de H.

potencial de unión Potencial eléctrico que existe en la unión de dos disoluciones de electrolito o de dos sustancias distintas. Surge en las disoluciones como resultado de las diferentes velocidades de difusión de los diferentes iones.

potencial eléctrico El potencial eléctrico (en V) en un punto es la energía (en J) necesaria para llevar un culombio de carga positiva del infinito a ese punto. La diferencia de potencial entre dos puntos es la energía necesaria para transportar 1 C de carga positiva desde el punto negativo al punto positivo.

potencial estándar de reducción, $E°$ Voltaje que se mediría con una pila hipotética constituida por la semirreacción deseada (con todas las especies presentes de actividad unidad) conectada a un ánodo de electrodo estándar de H.

potencial formal Potencial de una semirreacción (en relación con el electrodo estándar de hidrógeno) cuando las concentraciones formales de los reactivos y productos son la unidad. Se deben especificar cualesquiera otras condiciones (como pH, fuerza iónica y concentración de ligandos).

potencial óhmico Voltaje necesario para vencer la resistencia eléctrica de una célula electroquímica.

potenciometría Método analítico basado en la medida de la diferencia de potencial (el voltaje) de una pila.

potenciómetro Dispositivo que mide un potencial eléctrico, mediante equilibrio con un potencial conocido de signo opuesto. Un potenciómetro mide la misma magnitud que mide un voltímetro, pero el potenciómetro está diseñado para sacar mucha menos corriente del circuito medido.

potenciostato Dispositivo electrónico que mantiene un voltaje constante entre un par de electrodos.

ppb (partes por billón) Expresión de la concentración en nanogramos (10^{-9} g) de soluto por gramo de disolución.

ppm (partes por millón) Expresión de la concentración en microgramos (10^{-6} g) de soluto por gramo de disolución.

ppt (partes por mil) Expresión de la concentración en miligramos (10^{-3} g) de soluto por gramo de disolución.

precipitación Proceso por el que una sustancia deja rápidamente la disolución formando un sólido amorfo o microcristalino.

precipitación homogénea Técnica de precipitación en la que el agente precipitante se genera lentamente mediante una reacción en una disolución homogénea. Produce una lenta cristalización, en lugar de una precipitación rápida.

precipitante Sustancia que precipita a una especie que se encuentra en disolución.

precisión Medida de la reproducibilidad de un resultado.

precolumna Véase *columna de protección*.

preconcentración Proceso de concentrar componentes traza de una mezcla antes de su análisis.

preoxidación En algunas reacciones redox, transformación del analito a un estado de oxidación más alto, de manera que pueda ser valorado con un agente reductor.

preparación de muestra Transformación de una muestra en un estado adecuado para el análisis. Puede incluir la concentración de un analito diluido y la eliminación o enmascaramiento de especies interferentes.

prerreducción Proceso de reducir un analito a un estado de oxidación más bajo antes de realizar la valoración con un agente oxidante.

presión Fuerza por unidad de área, medida normalmente en pascales (N/m^2) o en atmósferas.

presión crítica Presión por encima de la cual un fluido no puede condensarse en dos fases (líquido y gas), independientemente de lo mucho que se baje la temperatura.

principio de incertidumbre de Heisenberg Ciertos pares de magnitudes no se pueden conocer simultáneamente con una exactitud cualquiera. Si δE es la incertidumbre de la diferencia de energía entre dos estados atómicos, y δt la incertidumbre de la vida del estado excitado, ninguna de las dos se puede conocer con más exactitud que la impuesta por la relación $\delta E \delta t \gtrsim h/(4\pi)$, donde h es la constante de Planck. Una relación semejante se cumple entre la posición y el momento de una partícula. Si se conoce muy exactamente la posición, la incertidumbre del momento será grande, y viceversa.

principio de Le Châtelier Afirma que si se perturba un sistema que está en equilibrio, la dirección con que procede para restablecer el equilibrio es tal que se contrarreste parcialmente la perturbación.

prisma Sólido triangular transparente. Cada longitud de onda de luz que lo atraviesa se desvía un ángulo diferente. Por tanto el prisma dispersa la luz se en las longitudes de onda que la componen.

prisma Littrow Prisma con una superficie posterior reflectante.

probeta graduada Tubo de volumen calibrado a lo largo del mismo.

procedimiento estándar de trabajo Un procedimiento escrito que debe seguirse rigurosamente para asegurar la calidad de un análisis químico.

proceso espontáneo Proceso energéticamente favorable. Eventualmente ocurrirá, pero la termodinámica no predice cuánto durará.

proceso Hall Producción electrolítica de Al metálico, a partir de una disolución de Al_2O_3 y criolita (Na_3AlF_6).

producto Especie o especies creadas en una reacción química. Los productos aparecen en la parte derecha de una ecuación química.

producto de solubilidad, K_{ps} Constante de equilibrio de la disolución de una sal sólida en equilibrio con sus iones en disolución. En la reacción $M_mN_n(s) \rightleftharpoons mM^{n+} + nN^{m-}$, $K_{ps} = \mathcal{A}^m_{M^{n+}} + \mathcal{A}^n_{N^{m-}}$, donde $\mathcal{A}$ es la actividad de cada especie.

programación de temperatura Elevación de temperatura de una columna de cromatografía de gases durante una separación, para reducir el tiempo de retención de los componentes que más tardan en ser eluidos.

promediado de señal Mejora de la señal al promediar barridos sucesivos. La señal aumenta en proporción al número de barridos acumulados. El ruido aumenta en proporción a la raíz cuadrada del número de barridos. Por consiguiente, la relación señal a ruido aumenta en proporción de la raíz cuadrada del número de barridos hechos.

promedio Véase *media*.

propiedad extensiva Propiedad de un sistema o reacción química, como la entropía, que depende de la cantidad de materia presente en el sistema. Por ejemplo, ΔG, que cuando se forman dos moles de producto es dos veces mayor que cuando se forma uno solo. Véase también *propiedad intensiva*.

propiedad intensiva Propiedad de un sistema o de una reacción química que no depende de la cantidad de materia que hay en el sistema, por ejemplo, la temperatura y el potencial eléctrico. Véase también *propiedad extensiva*.

protón El ion H^+.

puente salino Medio iónico conductor en contacto con dos disoluciones de electrolito. Permite que pase una corriente iónica, sin dejar que se difunda de forma inmediata los electrolitos de una disolución en la otra.

punto crítico Temperatura y presión críticas de una sustancia.

punto de equivalencia Punto de una valoración en el que la cantidad de valorante añadido es exactamente la exigida por la reacción estequiométrica con el analito.

punto de inflexión Punto en el que la derivada de la pendiente es cero: $d^2y/dx^2 = 0$. Es decir, donde la pendiente tiene un máximo o un mínimo.

punto final Punto de una valoración en el que se da un cambio brusco de una propiedad física, como el color de un indicador, el pH, la conductividad o la absorbancia. Se usa como medida del punto de equivalencia.

punto final de punto muerto Punto final de una valoración biamperométrica.

punto isoeléctrico El pH al que la carga media de una especie poliprótica es 0. También se llama *pH isoeléctrico*.

punto isoiónico El pH de una disolución pura de una molécula poliprótica neutra. Los únicos iones presentes son H^+, OH^- y los derivados de la especie poliprótica. También se llama *pH isoiónico*.

punto isosbéstico Longitud de onda a la que se cruzan los espectros de absorbancia de dos especies. La aparición de puntos isobésticos en una disolución donde tiene lugar una reacción química es una prueba de que sólo hay dos componentes, y de que la concentración total es constante.

punto triple Temperatura y presión a la cual los estados sólido, líquido y gaseoso de una sustancia están en equilibrio.

purga Forzar un fluido (normalmente un gas) para que fluya a través de una sustancia o de una cámara, de ordinario para extraer algo de la sustancia que se purga, o para reemplazar el fluido que hay en la cámara con el fluido de purga.

purga y trampa Método para aislar analitos volátiles de líquidos y sólidos, concentrarlos, e introducirlos después en un cromatógrafo de gases. Para ello, se hace pasar un gas portador a través del líquido o del sólido, que extrae los analitos volátiles, y a continuación los hace pasar por un tubo con un adsorbente donde son atrapados. Después de recogerlos, el tubo de adsorbente es calentado y purgado, en sentido contrario, para desorber los analitos, que son recogidos en una trampa fría, en la entrada de una columna cromatográfica de gases.

purificación de muestra (*clean-up*) Eliminación de los componentes de la muestra que no contienen analito y que pueden interferir en el análisis.

quimiluminiscencia Emisión de luz por un producto en estado excitado, que se ha formado en una reacción química.

radiación del cuerpo negro Radiación emitida por un cuerpo negro. La energía y la distribución espectral de la emisión dependen sólo de la temperatura del cuerpo negro.

radián, rad Unidad de ángulo plano. Hay 2π radianes en una circunferencia completa.

radio hidratado, α Tamaño efectivo de un ion o una molécula junto con las moléculas de agua que tiene asociadas en la disolución.

radio hidrodinámico Radio efectivo de una molécula que migra en el seno de un líquido. Se define por la ecuación de Stokes, según la cual el coeficiente de fricción vale $6\pi\eta r$, donde η es la viscosidad del fluido y r el radio hidrodinámico de la molécula.

radio iónico Tamaño efectivo de un ion en un cristal.

rampa lineal de voltaje Aumenta linealmente el potencial que se aplica al electrodo de trabajo en polarografía.

reacción endergónica De $\Delta G > 0$, y que por tanto no es espontánea.

reacción endotérmica De $\Delta H > 0$, y que por tanto necesita calor para que reaccionen los reactivos.

reacción exergónica De $\Delta G < 0$, y que por tanto es espontánea.

reacción exotérmica De $\Delta H < 0$, y que por tanto libera calor cuando se forman los productos.

reacción redox Reacción química de transferencia electrónica de un elemento a otro.

reactivo La especie o especies que se consumen en una reacción química. Aparece o aparecen a la izquierda de una ecuación química.

reactivo de análisis Sustancia de gran pureza, generalmente indicada para análisis cuantitativo, y que cumple los requerimientos de pureza impuestos por organizaciones como la American Chemical Society.

recolección Proceso mediante el cual un componente traza de una disolución coprecipita intencionadamente con un componente mayoritario.

recorrido En un método analítico, es el intervalo de concentraciones en el cual la linealidad, la exactitud y la precisión son todas aceptables.

recubrimiento antirreflectante Recubrimiento que se coloca sobre un componente óptico para disminuir la reflexión. Idealmente, el índice de reflexión del recubrimiento debe ser $\sqrt{n_1 n_2}$, donde n_1 es el índice de refracción del medio circundante y n_2 el índice de refracción del componente óptico. El espesor del recubrimiento debe ser la cuarta parte de la longitud de onda de la luz que pasa por el recubrimiento. Los recubrimientos antirreflectantes también se pueden con capas que permiten una gradación de índices de refracción.

red de difracción Superficie reflectora o transmisora que tiene grabadas rayas muy juntas; se usa para dispersar la luz en las longitudes de onda que la componen.

reducción Ganancia de electrones o disminución del estado de oxidación.

reductor Véase *agente reductor*.

reductor de Jones Columna cargada con amalgama de Zn. Se pasa un analito oxidado a través de ella para reducirlo y valorarlo después con un reactivo oxidante.

reductor de Walden Columna empaquetada con plata y que se eluye con HCl. Un analito oxidado se reduce al pasar por la columna. El producto reducido se valora con un agente oxidante.

reflectancia, *R* Fracción de potencia de radiación incidente reflejada por un objeto.

reflectancia total atenuada Técnica analítica basada en el paso de luz a través de una guía o fibra óptica por un fenómeno de reflexión total interna. La absorción de la envoltura es sensible a la presencia del analito. Algo de la onda evanescente se absorbe en la envoltura durante cada reflexión en presencia del analito. Cuanto más analito hay, más señal se pierde.

reflexión difusa Reflexión de luz en todas las direcciones por una superficie rugosa.

reflexión especular Reflexión de luz con un ángulo igual al ángulo de incidencia.

refracción Cambio de dirección de la luz cuando pasa de un medio a otro de diferente índice de refracción.

regla del nitrógeno Un compuesto con un número impar de átomos de nitrógeno, además de átomos de C, H, halógenos, O, S, Si y P, tendrá una masa molecular impar. Un compuesto con un número par de átomos de N (0, 2, 4, etc.) tendrá una masa molecular par.

relación de capacidad Véase *factor de capacidad*.

relación de reparto Véase *factor de capacidad*.

relación de retención En cromatografía, tiempo necesario para que un disolvente pase a través de la columna dividido por el tiempo que tarda el soluto en atravesarla.

rendimiento cuántico En fotoquímica, fracción de fotones absorbidos que producen un resultado determinado. Por ejemplo, si una molécula puede isomerizar al isómero cis en trans cuando absorbe luz, el rendimiento cuántico por isomerización es el número de moléculas que se isomerizan dividido por el número de moléculas que absorben fotones. El rendimiento cuántico siempre vale entre 0 y 1.

reprecipitación A veces un precipitado gravimétrico sólo se puede purificar si se disuelve y se precipita de nuevo. Las impurezas se hallan en menor concentración al hacer la segunda precipitación y es más improbable que coprecipiten.

representación de la ley de Ohm En electroforesis capilar, gráfico que representa la corriente frente al voltaje aplicado. El gráfico se desvía de la linealidad cuando el efecto térmico de Joule llega a ser significativo.

resina Matriz de un intercambiador iónico, como el poliestireno, que se presenta en forma de pequeñas partículas duras.

resistencia Medida de la fuerza que se opone al paso de la corriente eléctrica.

resistividad, ρ Medida de la capacidad de un material para retrasar el paso de corriente eléctrica. La densidad de corriente, J(A/m^2), vale E/ρ, donde E es el campo eléctrico (V/m). Las unidades de resistividad son V·m/A = Ω·m. La resistencia (Ω) de un conductor viene determinada por la longitud y el área de la sección mediante la ecuación $R = \rho \cdot$longitud/área.

resolución Proximidad de dos bandas de un espectro o de un cromatograma que se pueden distinguir como dos picos distintos. En cromatografía, se define como la diferencia de tiempos de retención de dos picos contiguos dividida por su anchura.

resonancia de plasmón superficial Un medio sensible de medir moléculas unidas a una lámina fina de oro (de 5 nm de espesor), colocada en la base de un prisma. La luz dirigida a través del prisma se refleja en la lámina de oro. Hay un estrecho intervalo de ángulos en que la reflexión es prácticamente nula, porque el oro absorbe la luz para producir oscilaciones (llamadas plasmones de una nube electrónica del metal). Cuando se deposita una película de material (una proteína o DNA) en la cara del oro no unida al prisma, las propiedades eléctricas del oro cambian, así como la reflectividad.

respuesta lineal Cuando la señal analítica es directamente proporcional a la concentración del analito.

retención relativa En cromatografía, la relación de los tiempos de retención corregidos de los dos componentes. Si el componente 1 tiene un tiempo de retención corregido t'_{r1} y el componente 2 un tiempo de retención corregido t'_{r2} (mayor que t'_{r1}), la retención relativa es $\alpha = t'_{r2}/t'_{r1}$.

retraso, δ Diferencia de caminos recorridos por la luz que choca contra el espejo estacionario y el espejo móvil en un interferómetro.

robustez Capacidad de un método analítico de no estar afectado por pequeños cambios deliberados de los parámetros de trabajo.

ruido Señales originadas por causas distintas de las que se intenta medir. Véase, por ejemplo, *ruido de raya* y *ruido blanco*.

ruido blanco Ruido aleatorio, también llamado ruido gaussiano, debido al movimiento aleatorio de los portadores de carga en un circuito eléctrico (llamado ruido térmico, ruido de Johnson, o ruido Nysquit) o de la llegada aleatoria de fotones al detector (llamado ruido de choque o ruido Schottky).

ruido cuadrático medio Cantidad dada por ruido

$$\text{rms} = \sqrt{\frac{\Sigma_i (A_i - \bar{A})^2}{n}}$$

donde $N(\lambda)$ es el ruido a la longitud de onda λ, y $\bar{A}$ es el ruido medio en el intervalo λ_1 a λ_2.

ruido de raya Ruido concentrado en frecuencias discretas, que procede de causas externas al sistema que se intenta medir. Por ejemplo, las fuentes son normalmente la radiación que emana de una red de 60 Hz, los motores de bombas de vacío y los dispositivos de radiofrecuencia. También se llama *ruido interferencial* o *ruido de silbato*.

ruido rms Véase *ruido cuadrático medio*.

S.C.E. Véase *electrodo de calomelanos saturado*.

sal Sólido iónico.

segundo, s Duración de 9 192 631 770 periodos de la radiación correspondiente a la transición entre dos niveles hiperfinos del estado fundamental del isótopo ^{133}Cs.

semialtura Mitad de la amplitud máxima de una señal.

semianchura Ancho de una señal a la mitad de su intensidad máxima.

semiconductor Material cuya conductividad (10^{-7} a $10^4 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$) es intermedia entre los buenos conductores ($10^8\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$) y la de los aislantes (10^{-20} a 10^{-12}).

semirreacción Cualquier reacción redox se puede desdoblar conceptualmente en dos semirreacciones, de las cuales una es de oxidación y otra de reducción.

sensibilidad Respuesta de un instrumento o un método a una cantidad dada de analito. En análisis espectrofotométrico, la sensibilidad es la concentración de analito necesaria para producir un 99% T (o una absorbancia de 0,0044). En una balanza, la sensibilidad es la desviación del fiel dividido por la diferencia de masas de los dos platillos. Cuanto mayor es la sensibilidad, mayor es la desviación.

separación entre bandas Energía que separa la banda de valencia y la banda de conducción en un semiconductor.

septo Disco, normalmente hecho de goma de silicona, que cubre la entrada del inyector de un cromatógrafo de gases. La muestra se inyecta mediante una jeringa que atraviesa el septo.

serie de Fourier Suma infinita de términos seno y coseno que se combinan para dar una función determinada en un intervalo dado.

serie eluotrópica En cromatografía de adsorción, ordenación de disolventes según su capacidad para desplazar solutos de la fase estacionaria.

silanización Tratamiento de un soporte cromatográfico sólido o de una columna de vidrio con compuestos de sílice que reaccionan con los grupos más reactivos Si—OH. Reduce la adsorción irreversible y las colas de los solutos polares.

sistema SI Sistema internacional de unidades de medidas basado en el metro, kilogramo, segundo, amperio, kelvin, candela, mol, radián y estereorradián.

sobrepotencial Potencial adicional al esperado como potencial de equilibrio; puede deberse a polarización de concentración o al potencial óhmico necesario para que tenga lugar una reacción electrolítica a una velocidad dada. No existe en una reacción reversible.

soluto Componente minoritario de una disolución.

solvatación Interacción de las moléculas del disolvente con un soluto. En general, las moléculas del disolvente se orientarán alrededor del soluto, para minimizar la energía de la disolución mediante fuerzas de dipolo y de Van der Waals.

suavizado Utilización de un procedimiento matemático o de un filtro eléctrico para mejorar la calidad de una señal.

superconductor Material que pierde toda su resistencia eléctrica cuando se enfría por debajo de su temperatura crítica.

supersaturación relativa Se define como $(Q - S)/S$, donde S es la concentración del soluto en una disolución saturada y Q la concentración en una disolución supersaturada concreta.

supresor de ionización Elemento usado en espectroscopia atómica para disminuir el grado de ionización del analito.

supresor de máximo Agente tensioactivo (como el del detergente Triton X-100) usado para eliminar máximos de corriente en polarografía.

suspensión Dispersión de un sólido en un disolvente.

sustancia delicuescente Semejante a una sustancia higroscópica, que espontáneamente toma agua del aire. Eventualmente puede absorber tanta agua que la sustancia se disuelve completamente.

sustancia hidrófila Soluble en agua, o que atrae agua a su superficie.

sustancia hidrófoba Insoluble en agua, o que repele agua de su superficie.

sustancia higroscópica Véase *higroscópico*.

***t* de Student** Estadístico usado para expresar intervalos de confianza y comparar resultados de experimentos diferentes.

tamaño de malla Número de hilos por unidad de longitud en un tamiz estándar usado para separar partículas.

tamiz molecular Partícula sólida cuyos poros tienen el tamaño de partículas pequeñas. Un ejemplo típico son las zeolitas (aluminosilicatos de sodio).

tampón Mezcla de un ácido y su base conjugada que resiste las variaciones de pH cuando se le añaden ácidos o bases.

tampón de barrido Véase *tampón de fondo*.

tampón de fondo En electroforesis capilar, tampón en el que se realiza la separación. También se llama *tampón de barrido*.

tampón de ion metálico Mezcla de un complejo metal-ligando y exceso de ligando libre. Sirve para fijar la concentración del ion metálico libre mediante la reacción $M + nL \rightleftharpoons ML_n$.

tampón isoeléctrico Ácido neutro poliprótico que se usa en ocasiones como «tampón» de baja conductividad en electroforesis capilar de zona. Por ejemplo, una disolución de ácido aspártico puro ($pK_1 = 1{,}99$, $pK_2 = 3{,}90$, $pK_3 = 10{,}00$) tiene un $pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = 2{,}94$. Llamar al ácido aspártico puro un «tampón» es un contrasentido, porque la capacidad tampón es mínima a pH 2,94, y llega a ser máxima a pH 1,99 y 3,90. Sin embargo, cuando el pH se desvía de 2,94, la disolución gana capacidad tampón. Al hacer una electroforesis en un electrolito de fondo de ácido aspártico, el pH se mantiene cerca de 2,94, y la conductividad se mantiene muy baja; de este modo se puede usar un elevado campo eléctrico que posibilita separaciones rápidas.

tara Masa del recipiente vacío que se usará para contener la sustancia que se pesa. Muchas balanzas se pueden tarar automáticamente, es decir, se coloca el recipiente vacío sobre el plato y se hace que la balanza lea 0 g.

temperatura crítica Temperatura por encima de la cual el fluido no se puede condensar en dos fases (líquido y gas), cualquiera que sea la presión aplicada.

tensioactivo Molécula que tiene un grupo polar o iónico en un extremo y una cola larga no polar en el otro. Los tensioactivos se pueden agregar en disolución acuosa formando micelas. Su nombre procede del hecho que se acumulan en los límites entre fases polares y no polares modificando la tensión superficial, que es la energía libre de formación de la superficie. Los jabones son tensioactivos.

termistor Dispositivo cuya resistencia eléctrica varía sensiblemente al variar la temperatura.

termopar Unión eléctrica a través de la cual hay un voltaje que depende de la temperatura. Los termopares se calibran por medidas de temperatura, y de ordinario constan de dos metales distintos puestos en contacto.

test *F* Dadas dos varianzas, s_1^2 y s_2^2, el estadístico F se define como $F = s_1^2/s_2^2$. Para decidir si es significativamente mayor que s_2^2, se compara F con los valores críticos tabulados para un nivel de confianza dado. Si el valor calculado de F es mayor que el valor tabulado, la diferencia es significativa.

test *Q* Test usado para decidir si se descarta o no un dato que parece discrepante.

test *t* Ensayo estadístico para decidir si la diferencia de resultados de dos experimentos están dentro de la incertidumbre experimental. La incertidumbre debe especificarse para una cierta probabilidad.

tiempo de retención Tiempo que tarda un soluto, desde la inyección, en ser eluido de una columna cromatográfica.

tiempo de retención ajustado, t'_r En cromatografía viene dado por $t'_r = t_r - t_m$, donde t_r es el tiempo de retención de un soluto y t_m el tiempo que necesita la fase móvil para atravesar la columna.

título (*titer*) Medida de la concentración, definida como miligramos de reactivo B que reaccionan con un mililitro de reactivo A. Sea una disolución de $AgNO_3$ de un título de 1,28 de NaCl por mililitro de $AgNO_3$. La reacción es $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl(s)$. Como 1,28 mg de NaCl son $= 2{,}19 \times 10^{-5}$ moles, la concentración de $AgNO_3$ es $= 2{,}19 \times 10^{-5}$ mol/mL $= 0{,}021\,9$ M. Esta misma disolución tiene un título de 0,993 mg de KH_2PO_4, porque 1 mol de PO_4^{3-} reacciona con 3 moles de Ag^+ (para precipitar Ag_3PO_4), y 0,993 mg de KH_2PO_4 son $\frac{1}{3}(2{,}19 \times 10^{-5}$ moles).

tolerancia Incertidumbre aceptable, según el fabricante, en la exactitud de un aparato, como una bureta o un matraz aforado. Un matraz de 100 mL que tiene una tolerancia de ± 0,08 mL puede contener de 99,92 a 100,08 mL y estar dentro de la tolerancia.

transferencia cuantitativa Traspaso de todo el contenido de un recipiente a otro. Este proceso normalmente se lleva a cabo lavando varias veces el primer recipiente con líquido nuevo y vertiendo cada lavado en el recipiente de recogida.

transición electrónica Promoción de un electrón de un nivel de energía a otro.

transición rotacional Cambio de energía rotacional de una molécula.

transición vibracional Variación de la energía vibracional de una molécula.

transistor de efecto de campo Dispositivo semiconductor en el cual el campo eléctrico entre la puerta y la base rige el flujo de corriente entre la fuente y el drenaje.

transmitancia, *T* Se define como $T = P/P_0$, donde P_0 es la potencia radiante de la luz que incide en la muestra por un lado, y P es la potencia radiante de la luz que emerge de la muestra.

tratamiento sistemático del equilibrio Método que usa el balance de cargas, el o los balances de masa y las constantes de equilibrio para especificar completamente la composición del sistema.

truncado Proceso de corte abrupto.

tubo fotomultiplicador Tubo que consta de un cátodo que emite electrones cuando la luz incide sobre él. Los electrones chocan contra una serie de dínodos (placas que son positivas respecto al cátodo), y se liberan más electrones cada vez que es impactado un dínodo. El resultado es que por cada fotón que choca con el cátodo pueden llegar al ánodo más de 10^6 electrones.

turbidez Propiedad de dispersar la luz que tienen las partículas que se encuentran en suspensión en un líquido. Una disolución turbia aparece como una nube.

turbidimetría Técnica basada en la medida de la disminución de la potencia radiante de la luz al atravesar una disolución turbia.

validación de método Proceso de comprobar que un método analítico es aceptable para el fin que se pretende.

valoración Adición cuidadosa de una sustancia (valorante) a otra (analito) hasta que se completa la reacción. La cantidad de valorante necesaria para completar la reacción nos dice cuánto analito hay en la disolución.

valoración ácido-base Valoración basada en una reacción ácido-base.

valoración alcalimétrica En referencia a las valoraciones con EDTA, valoración de los protones liberados por EDTA cuando se une a un metal.

valoración amperométrica Valoración cuyo punto final se determina siguiendo la corriente que pasa entre dos electrodos sumergidos en la disolución de la muestra y mantenidos a una diferencia de potencial constante.

valoración argentométrica Valoración con ion Ag^+.

valoración biamperométrica Valoración amperométrica hecha con dos electrodos polarizables entre los cuales se mantiene una diferencia de potencial constante.

valoración bipotenciométrica Valoración potenciométrica mientras circula una corriente constante entre dos electrodos polarizables sumergidos en la disolución de la muestra. Un cambio brusco de potencial define el punto final.

valoración complexométrica Valoración basada en la reacción entre un analito y un valorante que forman un complejo.

valoración culombimétrica Valoración hecha con corriente constante durante un tiempo medido.

valoración de blanco Valoración de una disolución que contiene todos los reactivos excepto el analito. El volumen de valorante consumido en la valoración del blanco se debe restar del volumen consumido al valorar una muestra problema.

valoración de Fajans Valoración de precipitación cuyo punto final se detecta por adsorción de un indicador coloreado sobre un precipitado.

valoración de Fischer Véase *valoración de Karl Fischer*.

valoración de Karl Fischer Técnica sensible para determinar agua, basada en la reacción de H_2O con una amina, I_2, SO_2 y un alcohol.

valoración de Mohr Valoración argentométrica cuyo punto final se detecta por formación de $Ag_2CrO_4(s)$ de color rojo.

valoración de Volhard Valoración de Ag^+ con SCN^- usando la formación del complejo rojo $Fe(SCN)^{2+}$ como indicación del punto final.

valoración directa Cuando se añade valorante al analito y se mide el volumen de valorante necesario para que la reacción sea completa.

valoración espectrofotométrica Valoración que usa la absorción de luz para seguir el proceso de una reacción química.

valoración gravimétrica Valoración basada en la masa del valorante, en lugar del volumen.

valoración indirecta Se usa cuando el analito no se puede valorar directamente. Por ejemplo, el analito A se puede precipitar con exceso del reactivo R. Se filtra el producto y se lava el exceso de reactivo. A continuación se disuelve el precipitado AR y se valora R.

valoración por desplazamiento Procedimiento de valoración con EDTA consistente en tratar el analito con un exceso de $MgEDTA^{2-}$ para liberar Mg^{2+} de acuerdo con la reacción $M^{n+} + MgEDTA^{2-} \rightleftharpoons MEDTA^{n-4} + Mg^{2+}$. El Mg^{2+} liberado se valora luego con EDTA. Este procedimiento es útil si no existe un indicador adecuado para hacer la valoración directa de M^{n+}.

valoración por precipitación Valoración basada en una reacción de precipitación entre el analito y el valorante.

valoración por retroceso Consiste en añadir primero un exceso del reactivo estándar que reacciona con el analito y después valorar el exceso de reactivo con un segundo reactivo o con una disolución estándar del analito.

valoración redox Valoración basada en una reacción de oxidación-reducción entre analito y reactivo.

valoración termométrica Valoración que usa la temperatura para determinar el punto final. La mayoría de las reacciones de valoración son exotérmicas, y por tanto la temperatura aumenta durante la reacción, y de repente deja de aumentar cuando se alcanza el punto de equivalencia.

valorante La sustancia que se añade al analito en una valoración.

válvula de aguja Válvula con un émbolo romo que se adapta a un pequeño orificio para reducir el flujo.

variación de entalpía, ΔH Véase *cambio de entalpía*.

varianza, σ^2 Cuadrado de la desviación estándar.

varianza de muestreo Cuadrado de la desviación estándar asociada con la heterogeneidad de la muestra en sí, no con el procedimiento analítico. En materiales heterogéneos, las distintas muestras tienen diferente composición. Es necesario tomar mayor cantidad de muestra, o más porciones, para reducir la incertidumbre de la composición a causa de las variaciones que existen de una región a otra de la muestra. La varianza total de un análisis es la suma de las varianzas debidas al muestreo y al procedimiento analítico.

varilla policía Varilla de vidrio con un trozo de goma aplastada en su extremo que se usa para recoger partículas sólidas de las superficies de vidrio en análisis gravimétrico.

vatio, W Unidad SI de potencia igual a un flujo de energía de 1 J por segundo. Cuando pasa una corriente eléctrica de 1 A a través de una diferencia de potencial de 1 V, la potencia es de 1 W.

velocidad electroosmótica Velocidad con que fluye un disolvente a través de una columna capilar de electroforesis. Se mide añadiendo una molécula neutra detectable a la muestra. La velocidad electroosmótica es la distancia desde el inyector al detector dividido por el tiempo que tarda una molécula neutra en llegar al detector.

velocidad lineal de flujo En cromatografía, la distancia recorrida por unidad de tiempo por la fase móvil.

ventana de Brewster Ventana óptica plana inclinada un ángulo tal que la luz cuyo vector eléctrico está polarizado paralelamente al plano de la ventana se transmite en un 100%. La luz polarizada perpendicular a la ventana se refleja parcialmente. Se usa en los extremos de los láseres para que el campo eléctrico de la luz producida oscile perpendicularmente al eje longitudinal del láser.

viscosidad Resistencia a fluir de los fluidos.

volátil Que se vaporiza fácilmente.

volatilización Eliminación selectiva de un componente de una mezcla por transformación en una especie volátil (de bajo punto de ebullición), y eliminación por calefacción, bombeo o burbujeo de un gas a través de la mezcla.

voltaje de cono Voltaje aplicado entre el cono de selección y un orificio próximo a través del cual fluyen los iones gaseosos hacia el analizador de un espectrómetro de masas. La magnitud del voltaje puede aumentarse para intensificar la disociación activada por colisión de los iones antes de la separación de masas.

voltametría Método analítico basado en la observación de la relación que existe entre corriente y voltaje durante una reacción electroquímica.

voltametría cíclica Técnica polarográfica consistente en la aplicación de una onda de forma triangular durante unos pocos segundos. En reacciones reversibles, se observan corrientes catódicas y anódicas.

voltametría de onda cuadrada Forma de voltametría (medida de la corriente frente a potencial en una célula electroquímica) en la cual la forma de onda del potencial es una onda cuadrada superpuesta a un voltaje en forma de escalera. La técnica es más rápida y más sensible que la voltametría con otras formas de onda. También se llama *polarografía de onda cuadrada*.

voltamperograma Representación gráfica de la corriente frente al potencial de electrodo en una célula electroquímica

voltio,V Unidad de potencial eléctrico o de diferencia de potencial eléctrico entre dos puntos. Si la diferencia de potencial entre dos puntos es de 1 V, se necesita 1 J de energía para transportar la carga de 1 C entre los dos puntos.

volumen de demora En cromatografía, volumen entre el punto de mezcla de los disolventes y el principio de la columna.

volumen de retención Volumen de disolvente necesario para eluir un soluto de una columna cromatográfica.

volumen extra-columna Véase *volumen muerto*.

volumen muerto Es el volumen de un equipo cromatográfico entre el punto de inyección y el punto de detección, excluido el de la columna. También se llama *volumen extra-columna*.

volumen vacío, V_0 Volumen de la fase móvil, V_m.

volumen-extra en cromatografía Véase *volumen muerto*.

yodimetría Valoraciones cuyo valorante es el triyoduro (o yodo).

yodometría Valoraciones basadas en la reacción previa de un oxidante con I^- para producir I_3^-, que a continuación se valora, normalmente con tiosulfato.

Logaritmos y exponentes

Apéndice A

Si a es el logaritmo en base 10 de n ($a = \log n$), entonces $n = 10^a$. Para hallar el logaritmo de un número en una calculadora basta apretar la tecla «log». Si se conoce $a = \log n$ y se desea hallar n, usar la tecla «antilog», o elevar 10 a la potencia a.

$$a = \log n$$

$$10^a = 10^{\log n} = n \ (\Rightarrow n = \text{antilog}\ a)$$

Los logaritmos neperianos (ln) tienen como base el número e (= 2,718 281 …), en lugar de 10:

$$b = \ln n$$

$$e^b = e^{\ln n} = n$$

En la calculadora, el ln de n se halla con la tecla «ln». Para hallar n cuando se conoce $b = \ln n$, se usa la tecla e^x.

He aquí algunas propiedades útiles:

$\log (a \cdot b) = \log a + \log b$ $\qquad \log 10^a = a$

$\log \left(\frac{a}{b}\right) = \log a - \log b$ $\qquad a^b \cdot a^c = a^{(b+c)}$

$\log (a^b) = b \log a$ $\qquad \frac{a^b}{a^c} = a^{(b-c)}$

Resolución de una ecuación logarítmica: Al operar con las ecuaciones de Nernst y de Henderson-Hasselbach se necesita resolver ecuaciones del tipo:

$$a = b - c \log \frac{d}{gx}$$

para hallar la variable x. Primero, despejar el término logarítmico

$$\log \frac{d}{gx} = \frac{(b-a)}{c}$$

Después, elevar 10 al valor de cada miembro de la ecuación:

$$10^{\log(d/gx)} = 10^{(b-a)/c}$$

Pero $10^{\log (d/gx)}$ es igual a d/gx, por tanto,

$$\frac{d}{gx} = 10^{(b-a)/c} \quad \Rightarrow \quad x = \frac{d}{g10^{(b-a)/c}}$$

Conversión entre ln x y log x: La relación que existe entre ambos se deduce escribiendo $x = 10^{\log x}$, y tomando ln de los dos miembros:

$$\ln x = \ln (10^{\log x}) = (\log x)(\ln 10)$$

porque $\ln a^b = b \ln a$

Problemas

Ejercitarse simplificando lo más posible las siguientes expresiones:

a)	$e^{\ln a}$	***e)***	$e^{-\ln a^3}$	***i)***	$\log (10^{a^2 - b})$
b)	$10^{\log a}$	***f)***	$e^{\ln a^{-3}}$	***j)***	$\log (2a^3 10^{b^2})$
c)	$\log 10^a$	***g)***	$\log (10^{1/a^3})$	***k)***	$e^{(a + \ln b)}$
d)	$10^{-\log a}$	***h)***	$\log (10^{-a^2})$	***l)***	$10^{[(\log 3) - (4 \log 2)]}$

Soluciones

a)	a	***d)***	$1/a$	***g)***	$1/a^3$	***j)***	$b^2 + \log(2a^3)$
b)	a	***e)***	$1/a^3$	***h)***	$-a^2$	***k)***	be^a
c)	a	***f)***	$1/a^3$	***i)***	$a^2 - b$	***l)***	3/16

Gráficas de rectas

Apéndice B

La forma general de la ecuación de una recta es

$$y = mx + b$$

donde m = pendiente $= \dfrac{\Delta y}{\Delta x} = \dfrac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$

b = ordenada en el origen

El significado de la pendiente y de la ordenada en el origen se ilustra en la figura B-1.

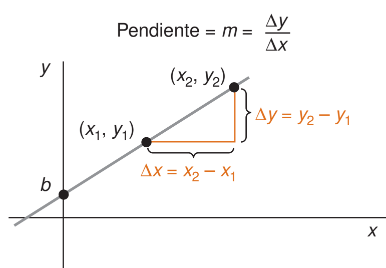


Figura B.1 Parámetros de una recta.

Si se conocen dos puntos $[(x_1, y_1)$ y $(x_2 - y_2)]$ que se encuentran en la recta, se puede generar la ecuación de la recta teniendo en cuenta que la pendiente es la misma para cualquier par de puntos de la recta. Designando a un punto general de la recta como (x, y), se puede escribir

$$\frac{y - y_1}{x - x_1} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = m \tag{B.1}$$

que podemos transformar a esta otra forma

$$y - y_1 = \left(\frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}\right)(x - x_1)$$

$$y = \underbrace{\left(\frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}\right)}_{m}x + \underbrace{y_1 - \left(\frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}\right)x_1}_{b}$$

Si se tiene una serie de puntos experimentales que deberían estar en una recta, la mejor recta se obtiene en general por el método de los mínimos cuadrados, que se describe en el capítulo 5. Este método da directamente la pendiente y la ordenada en el origen. Si en su lugar se desea trazar a ojo la «mejor» recta, se puede deducir la ecuación de la misma seleccionando dos puntos *que estén sobre la recta,* y aplicando la ecuación B.1.

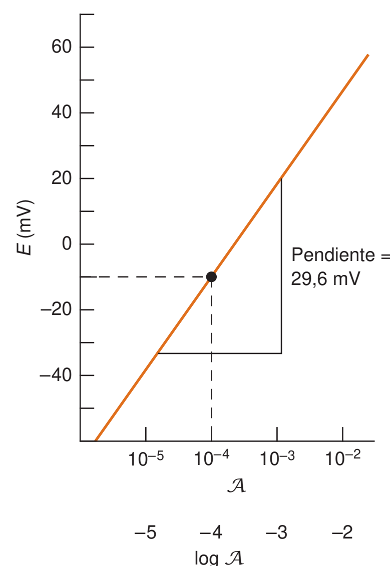


Figura B.2 Representación de una recta, uno de cuyos ejes es una función logarítmica.

A veces se tiene que representar una curva en la cual x o y no son funciones lineales. Un ejemplo se muestra en la figura B.2, donde se representa el potencial de un electrodo en función de la actividad del analito. Sabiendo que la pendiente es 29,6 mV y la recta pasa por el punto ($\mathcal{A} = 10^{-4}$, $E = -10{,}2$), hallar la ecuación de la recta. Para hallarla, advertir primero que el eje y es lineal, pero el eje x es *logarítmico.* Es decir, E frente $\mathcal{A}$ *no* es una recta, pero sí lo es E frente a log $\mathcal{A}$. La forma de la recta debe ser, pues,

$$\underset{\substack{\uparrow\\ y}}{E} = \underset{\substack{\uparrow\\ m}}{(29{,}6)}\ \underset{\substack{\uparrow\\ x}}{\underbrace{\log \mathcal{A}}} + b$$

Para hallar b se pueden usar las coordenadas de un punto conocido aplicando la ecuación B.1.

$$\frac{y - y_1}{x - x_1} = \frac{E - E_1}{\log \mathcal{A} - \log \mathcal{A}_1} = \frac{E - (-10{,}2)}{\log \mathcal{A} - \log (10^{-4})} = m = 29{,}6$$

o bien

$$E + 10{,}2 = 29{,}6 \log \mathcal{A} + (29{,}6)(4)$$

$$E(\text{mV}) = 29{,}6\ (\text{mV}) \log \mathcal{A} + 108{,}2\ (\text{mV})$$

Apéndice C

Propagación de la incertidumbre

Las reglas de propagación de la incertidumbre dadas en la tabla 3.1 son casos especiales de una fórmula general. Supongamos que se desea calcular la función *F*, de varias magnitudes experimentales, *x, y, z,* … Si los errores (e_x, e_y, e_z, …) al medir *x, y, z,* … son pequeños, aleatorios e independientes entre sí, la incertidumbre (e_F) de la función *F* vale aproximadamente:

$$e_F = \sqrt{\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)^2 e_x^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)^2 e_y^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)^2 e_z^2 + \ \dots} \qquad \text{(C.1)}$$

Las cantidades entre paréntesis son derivadas parciales, que se calculan de la misma manera que las derivadas ordinarias, pero considerando constantes todas las variables excepto una. Por ejemplo, si $F = 3xy^2$, $\partial F/\partial x = 3y^2$ y $\partial F/\partial y = (3x)(2y) = 6xy$.

Un ejemplo de cómo se usa la ecuación C.1 puede ser hallar la incertidumbre de la función

$$F = x^y = (2{,}00 \pm 0{,}02)^{3{,}00 \pm 0{,}09}$$

Las derivadas parciales son

$$\frac{\partial F}{\partial x} = yx^{y-1} \qquad \frac{\partial F}{\partial y} = x^y \ln x$$

Introduciendo estos valores en la ecuación C.1, resulta

$$\begin{aligned} e_F &= \sqrt{(yx^{y-1})^2 e_x^2 + (x^y \ln x)^2 e_y^2} \\ &= \sqrt{y^2 x^{2y-2}\, e_x^2 + x^{2y}\,(\ln x)^2\, e_y^2} \\ &= \sqrt{y^2 x^{2y}\left(\frac{e_x}{x}\right)^2 + x^{2y}\,(\ln x)^2\, e_y^2} \end{aligned}$$

Multiplicando y dividiendo el segundo término por y^2, nos permite transformarla en una forma más conveniente:

$$e_F = \sqrt{y^2 x^{2y}\left(\frac{e_x}{x}\right)^2 + y^2 x^{2y}\,(\ln x)^2\left(\frac{e_y}{y}\right)^2}$$

Sacando de la raíz $\sqrt{y^2 x^{2y}} = yF$, común a ambos términos, se obtiene

$$e_F = yF\sqrt{\left(\frac{e_x}{x}\right)^2 + (\ln x)^2\left(\frac{e_y}{y}\right)^2}$$

Ahora bien, para dar un resultado, de momento no se tienen en cuenta las incertidumbres, y se calcula $F = 2{,}00^{3{,}00} = 8{,}00 \pm ?$ La incertidumbre viene dada por la ecuación de arriba:

$$e_F = 3{,}00 \cdot 8{,}00\sqrt{\left(\frac{0{,}02}{2{,}00}\right)^2 + (\ln 2{,}00)^2\left(\frac{0{,}09}{3{,}00}\right)^2} = 0{,}55$$

Por tanto, se pueden dar como respuestas razonables: $F = 8{,}0_0 \pm 0{,}5_5$ ó $F = 8{,}0 \pm 0{,}6$.

† En R. de Levie, *J. Chem. Ed.,* **2000**, *77*, 1339, se puede encontrar un procedimiento numérico con una hoja de cálculo para evaluar la ecuación C.1.

Ejercicios

C.1. Comprobar los siguientes cálculos

a) $2{,}36^{4{,}39 \pm 0{,}08} = 43{,}_4 \pm 3{,}_0$

b) $(2{,}36 \pm 0{,}06)^{4{,}39 \pm 0{,}08} = 43{,}_4 \pm 5{,}_7$

C.2. Dada la función $F = \text{sen}\,(2\pi xy)$, mostrar que

$$e_F = 2\pi xy \cos(2\pi xy)\sqrt{\left(\frac{e_x}{x}\right)^2 + \left(\frac{e_y}{y}\right)^2}$$

Covarianza en la propagación de la incertidumbre

La ecuación C.1 supone que los errores de *x, y* y *z* son independientes entre sí. Un caso frecuente en el que esto no es verdad es cuando se usa la pendiente y la ordenada en el origen, obtenidas por mínimos cuadrados, para calcular otra magnitud, como el valor de *x* correspondiente a un valor observado de *y*. En general, las incertidumbres de la pendiente y de la ordenada en el origen están correlacionadas, es decir, los errores no son independientes.

Fijemos nuestra atención en una función, *F*, de dos parámetros experimentales, *m* y *b*, cuyas incertidumbres son s_m y s_b. Si las incertidumbres están correlacionadas, la ecuación de propagación de la incertidumbre es

$$e_F = \sqrt{\underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial m}\right)^2 s_m^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial b}\right)^2 s_b^2}_{\text{Términos de varianza a partir de la ecuación C.1}} + \underbrace{2\left(\frac{\partial F}{\partial m}\right)\left(\frac{\partial F}{\partial b}\right)s_{mb}}_{\text{Covarianza refleja la correlación de } m \text{ y } b}} \qquad \text{(C.2)}$$

El último término de la ecuación C.2 refleja el hecho de que las incertidumbres de *m* y *b* no son independientes entre sí. El término s_{mb} se llama *covarianza* y puede ser positiva o negativa.

En el análisis de mínimos cuadrados de la recta en el capítulo 5, la varianza y covarianza son‡

Varianza

$$s_m^2 = \frac{s_y^2 n}{D} \qquad s_b^2 = \frac{s_y^2 \sum (x_i^2)}{D} \qquad \text{(ecuaciones 5.8 y 5.9)}$$

Covarianza

$$s_{mb} = \frac{-s_y^2 \sum (x_i)}{D} \qquad \text{(C.3)}$$

donde s_y^2 es el cuadrado de la ecuación 5.7, *D* viene dado por la ecuación 5.5 y *n* es el número de datos.

†E. F. Meyer, *J. Chem. Ed.,* **1997**, *74*, 534.
‡C. Salter, *J. Chem. Ed.,* **2000**, *77*, 1239.

Ejemplo Hallar la ordenada en el eje de abscisas

Dada la recta $y = mx + b$, la abscisa en el origen se presenta cuando $y = 0$ o $x = -b/m$. Designemos la abscisa en el origen como la función, $F = -b/m$. Hallar la abscisa en el origen y su incertidumbre para la recta de mínimos cuadrados de la figura 5.1.

SOLUCIÓN Las cantidades siguientes se calculan en el apartado 5.1:

$m = 0{,}615\,38 \quad s_m^2 = 0{,}002\,958\,6 \quad s_y^2 = 0{,}038\,462 \quad \sum(x_i) = 14$

$b = 1{,}346\,15 \quad s_b^2 = 0{,}045\,859 \quad D = 52$

La covarianza dada por la ecuación C.3 es por tanto

$$s_{mb} = \frac{-s_y^2 \sum (x_i)}{D} = \frac{-(0{,}038\,462)(14)}{52} = -0{,}010\,355$$

La abscisa en el origen es $F = -b/m = -(1{,}346\,15)/(0{,}615\,38) = -2{,}187\,5$.

Para hallar la incertidumbre de F usamos la ecuación C.2. Las derivadas en C.2 son

$$\frac{\partial F}{\partial m} = \frac{\partial(-b/m)}{\partial m} = \frac{b}{m^2} = \frac{1{,}346\,15}{0{,}615\,38^2} = 3{,}554\,7$$

$$\frac{\partial F}{\partial b} = \frac{\partial(-b/m)}{\partial b} = \frac{-1}{m} = \frac{-1}{0{,}615\,38} = -1{,}625\,0$$

Se puede evaluar la incertidumbre con la ecuación C.2

$$e_F = \sqrt{\left(\frac{\partial F}{\partial m}\right)^2 s_m^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial b}\right)^2 s_b^2 + 2\left(\frac{\partial F}{\partial m}\right)\left(\frac{\partial F}{\partial b}\right) s_{mb}}$$

$$= \sqrt{\begin{array}{l}(3{,}554\,7)^2(0{,}002\,958\,6)\ + \\ (-1{,}625\,0)^2(0{,}045\,859)\ + \\ 2(3{,}554\,7)(-1{,}625\,0)(-0{,}010\,355)\end{array}}$$

$$= 0{,}527\,36$$

La respuesta final se puede escribir con un número razonable de dígitos:

$$F = -2{,}187\,5 \pm 0{,}527\,36 = -2{,}1_9 \pm 0{,}5_3$$

Si hubiésemos usado la ecuación C.1 e ignorado el término de covarianza en la ecuación C.2 hubiese resultado una incertidumbre de $\pm\ 0{,}4_0$.

Números de oxidación y ajuste de ecuaciones redox

Apéndice D

El *número de oxidación,* o *estado de oxidación,* es un procedimiento rápido, que se usa para ilustrar el número de electrones asociados formalmente a un elemento determinado. El número de oxidación sirve como indicación de cuántos electrones ha perdido o ganado un átomo neutro cuando forma un compuesto. Como lo números de oxidación no tienen significado físico real, son algo arbitrarios, y no todos los químicos asignan el mismo número de oxidación a un elemento dado en un compuesto poco frecuente. Sin embargo, hay algunas reglas básicas que pueden servir como punto de partida.

1. El número de oxidación de un elemento aislado, por ejemplo Cu(s) o Cl_2(g), es 0.
2. El número de oxidación de H es casi siempre $+1$, excepto en los hidruros de metales, por ejemplo NaH, en los cuales es -1.
3. El número de oxidación del oxígeno es casi siempre -2. La única excepción corriente son los peróxidos, en los que los dos átomos de oxígeno están unidos entre sí, y tienen un número de oxidación de -1. Dos ejemplos son el peróxido de hidrógeno (H—O—O—H) y su anión (H—O—O$^-$). El número de oxidación del oxígeno en el O_2 (g) es, desde luego, 0.
4. Los metales alcalinos (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) casi siempre tienen un número de oxidación $+1$. Los metales alcalinotérreos (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) casi siempre tienen un número de oxidación $+2$.
5. Los halógenos (F, Cl, Br, I) normalmente están en estado de oxidación -1. Se exceptúan los casos en que dos halógenos están unidos entre sí, o cuando un halógeno está unido a más de un átomo. Cuando se encuentran unidos entre sí diferentes halógenos, se asigna el número de oxidación -1 al halógeno más electronegativo.

La suma de los números de oxidación de los átomos de una molécula debe ser igual a la carga de la molécula. Por ejemplo, en la molécula H_2O, tenemos

$$\begin{array}{lr} \text{2 hidrógenos} = 2(+1) = & +2 \\ \text{oxígeno} = & \underline{-2} \\ \text{carga neta} & 0 \end{array}$$

En el anión SO_4^{2-}, el azufre debe tener el número de oxidación $+6$ para que la suma de los números de oxidación sea -2:

$$\begin{array}{lr} \text{oxígeno} = 4(-2) = & -8 \\ \text{azufre} = & \underline{+6} \\ \text{carga neta} & -2 \end{array}$$

En el benceno (C_6H_6) el número de oxidación del carbono debe ser -1 si se asigna al hidrógeno el número de oxidación $+1$. En el ciclohexano (C_6H_{12}), el número de oxidación de los carbonos debe ser -2 por la misma razón. Los carbonos en el benceno están en un estado de oxidación mayor que en el ciclohexano.

El número de oxidación del yodo en ICl_2^- es $+1$. Esto no es normal, porque de ordinario los halógenos tienen número de oxidación -1. Sin embargo, como el cloro es más electronegativo que el yodo, se asigna al cloro el valor -1, forzando así a que el del yodo sea $+1$.

El número de oxidación del As, en As_2S_3 es $+3$, y el del S, -2. Esto es arbitrario, pero razonable. Como el S es más electronegativo que el As, se toma al S como negativo y al As como positivo; y dado que S pertenece a la misma familia que el oxígeno, que normalmente es -2, asignamos al S también -2, resultando que el As tiene un número de oxidación $+3$.

El número de oxidación del azufre en $S_4O_6^{2-}$ (tetrationato) es $-2{,}5$. El *estado de oxidación fraccionario* se debe a que 6 atomos de O aportan un total de -12. Como la carga del compuesto es -2, los cuatro átomos de S deben aportar un total de $+10$. El número de oxidación medio del azufre debe ser, pues, $+\frac{10}{4} = 2{,}5$.

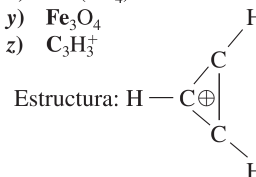
El número de oxidación del Fe en $K_3Fe(CN)_6$ es $+3$. Para asignar este valor, se identifica primero al cianuro (CN^-) como un ion conocido que tiene una carga -1. Los 6 iones cianuro dan -6, y los tres iones potasio (K^+) dan $+3$. Por consiguiente, Fe debe tener un número de oxidación $+3$ para que la fórmula global sea neutra. En este cálculo no es necesario asignar números de oxidación individuales al carbono y al nitrógeno, con tal que se acepte que la carga del CN es -1.

Problemas

Al final de este apéndice están las soluciones.

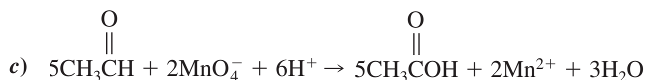
D.1. Escribir los estados de oxidación del átomo que está en negrita en las siguientes especies

a) **Ag**Br
b) $\mathbf{S}_2O_3^{2-}$
c) **Se**F_6
d) $H\mathbf{S}_2O_3^-$
e) $H\mathbf{O}_2$
f) N**O**
g) $\mathbf{Cr}^{3+}$
h) $\mathbf{Mn}O_2$
i) $\mathbf{Pb}(OH)_3^-$
j) $\mathbf{Fe}(OH)_3$
k) $\mathbf{Cl}O^-$
l) $K_4\mathbf{Fe}(CN)_6$
m) $\mathbf{Cl}O_2$
n) $\mathbf{Cl}O_2^-$
o) $\mathbf{Mn}(CN)_6^{4-}$
p) $\mathbf{N}_2$
q) $\mathbf{N}H_4^+$
r) $\mathbf{N}_2H_5^+$
s) $H\mathbf{As}O_3^{2-}$
t) $\mathbf{Co}_2(CO)_8$ (El grupo CO es neutro)
u) $(CH_3)_4\mathbf{Li}_4$
v) $\mathbf{P}_4O_{10}$
w) $\mathbf{C}_2H_6O$ (etanol, CH_3CH_2OH)
x) $\mathbf{V}O(SO_4)$
y) $\mathbf{Fe}_3O_4$
z) $\mathbf{C}_3H_3^+$



D.2. Identificar el agente oxidante y el reductor del primer miembro de las siguientes reacciones:

a) $Cr_2O_7^{2-} + 3Sn^{2+} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3Sn^{4+} + 7H_2O$
b) $4I^- + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2I_2 + 2H_2O$



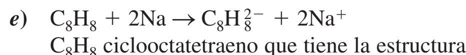
c) $5CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}H + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OH + 2Mn^{2+} + 3H_2O$

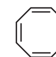


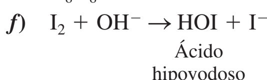
d) $HOCH_2CHOHCH_2OH + 2IO_4^- \rightarrow$
Glicerol



$2H_2C{=}O + HCO_2H + 2IO_3^- + H_2O$
Formaldehído Ácido fórmico



e) $C_8H_8 + 2Na \rightarrow C_8H_8^{2-} + 2Na^+$
C_8H_8 ciclooctatetraeno que tiene la estructura 



f) $I_2 + OH^- \rightarrow HOI + I^-$
Ácido hipoyodoso

Ajuste de ecuaciones redox

Para ajustar una reacción de oxidación-reducción, debemos identificar primero el elemento que se oxida y el que se reduce. Después hay que descomponer la ecuación neta en dos *semirreacciones* imaginarias, una que implique sólo oxidación y la otra sólo reducción. Aunque los electrones libres nunca aparecen en una reacción completa ajustada, sí aparecen en las semirreacciones ajustadas. Si se trata de disoluciones acuosas, las semirreacciones se ajustan usando H_2O y también H^+ o OH^-. *Una reacción está ajustada si el número de átomos de todos los elementos es el mismo a ambos lados de la ecuación, así como la carga neta.*[1]

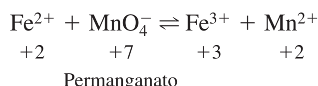
Disoluciones ácidas

Se siguen los siguientes pasos:

1. Asignar números de oxidación a los elementos que se oxidan o reducen.
2. Descomponer la reacción en dos semirreacciones, una de oxidación y la otra de reducción.
3. En cada semirreacción, ajustar el número de átomos que se oxidan o reducen.
4. Ajustar los electrones para explicar el cambio del número de oxidación, añadiendo electrones a un lado de cada semirreacción.
5. Ajustar los átomos de oxígeno añadiendo H_2O a un lado de cada semirreacción.
6. Ajustar los átomos de hidrógeno añadiendo H^+ a un lado de cada semirreacción.
7. Multiplicar cada semirreacción por el número de electrones de la otra semirreacción, de modo que se anulen el número de electrones en cada lado de la reacción total. Después sumar las dos semirreacciones y simplificarlas a los coeficientes enteros más pequeños.

Ejemplo Ajuste de una reacción redox

Ajustar la siguiente ecuación usando H^+, no OH^-:



$$\underset{+2}{Fe^{2+}} + \underset{+7}{MnO_4^-} \rightleftharpoons \underset{+3}{Fe^{3+}} + \underset{+2}{Mn^{2+}}$$

Permanganato

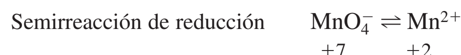
SOLUCIÓN

1. *Asignar números de oxidación.* Están asignados al hierro y al manganeso en cada una de las especies de la reacción indicada.

2. *Descomponer la reacción en dos semirreacciones.*



Semirreacción de oxidación $\underset{+2}{Fe^{2+}} \rightleftharpoons \underset{+3}{Fe^{3+}}$



Semirreacción de reducción $\underset{+7}{MnO_4^-} \rightleftharpoons \underset{+2}{Mn^{2+}}$

3. *Ajustar los átomos que se oxidan o se reducen*. Como hay sólo un Fe y un Mn en cada especie a ambos lados de la ecuación, los átomos de Fe y Mn ya están ajustados.

4. *Ajustar electrones.* Se añaden electrones para justificar el cambio de estado de oxidación.



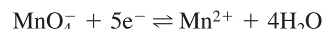
$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$$



$$MnO_4^- + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$$

En el segundo caso se necesitan 5 electrones en el lado izquierdo, para que el manganeso pase de +7 a +2.

5. *Ajustar los átomos de oxígeno.* No hay átomos de oxígeno en las semirreacciones del hierro. Hay cuatro átomos de oxígeno en el lado izquierdo de la reacción del manganeso, y por eso añadimos 4 moléculas de agua en el lado derecho.



$$MnO_4^- + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

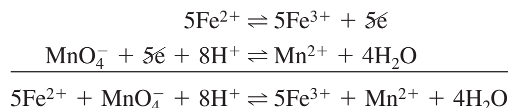
6. *Ajustar los átomos de hidrógeno.* La ecuación del hierro ya está ajustada. La ecuación del Mn necesita 8 H^+ en el lado izquierdo.



$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

*En este momento ya debe estar completamente ajustada cada semirreacción (*el mismo número de átomos y de carga a ambos lados), *o de lo contrario se habría cometido algún error.*

7. *Multiplicar y sumar las reacciones.* Se multiplica por 5 la ecuación de Fe, y por 1 la de Mn, y las sumamos:

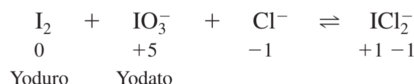


$$5Fe^{2+} \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + \cancel{5e^-}$$
$$MnO_4^- + \cancel{5e^-} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$
$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

La carga total a ambos lados es +17, y vemos que hay el mismo número de átomos de todos los elementos a ambos lados. La ecuación está ajustada.

Ejemplo Una desproporción inversa

Tratemos la reacción siguiente, que representa el inverso de una *desproporción*. (En una desproporción, un elemento en un estado de oxidación dado reacciona transformándose en el mismo elemento en dos estados distintos de oxidación, uno más alto y otro más bajo.)



$$\underset{0}{I_2} + \underset{+5}{IO_3^-} + \underset{-1}{Cl^-} \rightleftharpoons \underset{+1\;-1}{ICl_2^-}$$

Yoduro Yodato

SOLUCIÓN

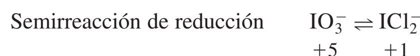
1. Los números de oxidación están indicados arriba. Advertir que el cloro tiene un estado de oxidación −1 a ambos lados de la ecuación. El único que experimenta cambios de electrones es el yodo.

2. Semirreacción de oxidación



$$\underset{0}{I_2} \rightleftharpoons \underset{+1}{ICl_2^-}$$

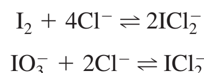
Semirreacción de reducción



$$\underset{+5}{IO_3^-} \rightleftharpoons \underset{+1}{ICl_2^-}$$

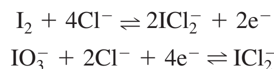
[†]Un metodo completamente diferente de ajustar reacciones redox complicadas lo describe D. Kolb, *J. Chem. Ed.*, **1981**, *58*, 642. Para ajustar reacciones redox en casos dificiles, ver R. Stout, *J. Chem. Ed.*, **1995**, *72*, 1125.

3. Necesitamos ajustar los átomos de yodo en la primera reacción, y añadir Cl^- a cada reacción para ajustar los Cl.



$$I_2 + 4Cl^- \rightleftharpoons 2ICl_2^-$$
$$IO_3^- + 2Cl^- \rightleftharpoons ICl_2^-$$

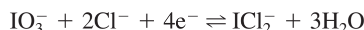
4. Añadir electrones a cada semirreacción.



$$I_2 + 4Cl^- \rightleftharpoons 2ICl_2^- + 2e^-$$
$$IO_3^- + 2Cl^- + 4e^- \rightleftharpoons ICl_2^-$$

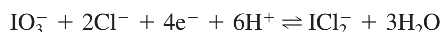
La primera reacción necesita dos e^-, porque hay dos átomos de I, y cada uno de ellos pasa de 0 a +1.

5. La segunda reacción necesita 3 H_2O en el lado derecho para ajustar los átomos de oxígeno.



$$IO_3^- + 2Cl^- + 4e^- \rightleftharpoons ICl_2^- + 3H_2O$$

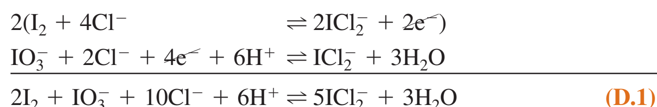
6. La primera reacción está ajustada, pero la segunda necesita 6 H^+ en el lado izquierdo.



$$IO_3^- + 2Cl^- + 4e^- + 6H^+ \rightleftharpoons ICl_2^- + 3H_2O$$

Se puede comprobar que la carga a cada lado de esta semirreacción es −1, y que todos los átomos están ajustados.

7. Multiplicar y sumar.

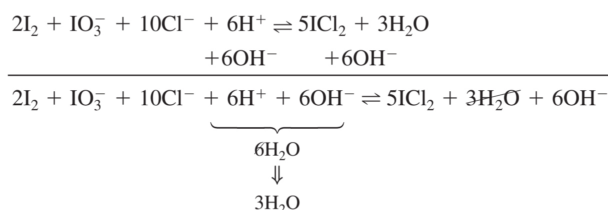


$$2(I_2 + 4Cl^- \rightleftharpoons 2ICl_2^- + 2e^-)$$
$$IO_3^- + 2Cl^- + 4e^- + 6H^+ \rightleftharpoons ICl_2^- + 3H_2O$$
$$2I_2 + IO_3^- + 10Cl^- + 6H^+ \rightleftharpoons 5ICl_2^- + 3H_2O \qquad \text{(D.1)}$$

Se multiplica la primera reacción por 2, y así hay el mismo número de electrones en cada semirreacción. Se podría haber multiplicado la primera por 4 y la segunda por 2, pero entonces todos los coeficientes estarían multiplicados por 2. Normalmente escribimos los coeficientes más pequeños.

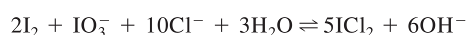
Disoluciones básicas

El método que muchos prefieren en disoluciones básicas es ajustar primero la ecuación con H^+. Se puede convertir luego este ajuste en otro usando en su lugar OH^-. Esto se hace añadiendo a cada lado de la ecuación un número de iones hidroxilo igual al número de iones H^+ que aparecen en la ecuación. Por ejemplo, para ajustar la ecuación D.1 con OH^- en lugar de H^+, proceder como sigue:



$$2I_2 + IO_3^- + 10Cl^- + 6H^+ \rightleftharpoons 5ICl_2 + 3H_2O$$
$$+6OH^- \qquad +6OH^-$$
$$2I_2 + IO_3^- + 10Cl^- + \underbrace{6H^+ + 6OH^-}_{6H_2O \Downarrow 3H_2O} \rightleftharpoons 5ICl_2 + \cancel{3H_2O} + 6OH^-$$

Como $6H^+ + 6OH^- = 6\,H_2O$, se anulan $3H_2O$ en cada lado, dando como resultado final:



$$2I_2 + IO_3^- + 10Cl^- + 3H_2O \rightleftharpoons 5ICl_2 + 6OH^-$$

Problemas

D.3. Ajustar las siguientes reacciones usando H^+, pero no OH^-.

a) $Fe^{3+} + Hg_2^{2+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + Hg^{2+}$
b) $Ag + NO_3^- \rightleftharpoons Ag^+ + NO$
c) $VO^{2+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons V^{3+} + Sn^{4+}$
d) $SeO_4^{2-} + Hg + Cl^- \rightleftharpoons SeO_3^{2-} + Hg_2Cl_2$
e) $CuS + NO_3^- \rightleftharpoons Cu^{2+} + SO_4^{2-} + NO$
f) $S_2O_3^{2-} + I_2 \rightleftharpoons I^- + S_4O_6^{2-}$
g) $ClO_3^- + As_2S_3 \rightleftharpoons Cl^- + H_2AsO_4^- + SO_4^{2-}$
h) $Cr_2O_7^{2-} + CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}H \rightleftharpoons CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}OH + Cr^{3+}$
i) $MnO_4^{2-} \rightleftharpoons MnO_2 + MnO_4^-$
j) $Hg_2SO_4 + Ca^{2+} + S_8 \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + CaS_2O_3$
k) $ClO_3^- \rightleftharpoons Cl_2 + O_2$

D.4. Ajustar las siguientes reacciones usando OH^- no H^+.

a) $PbO_2 + Cl^- \rightleftharpoons ClO^- + Pb(OH)_3^-$
b) $HNO_2 + SbO^+ \rightleftharpoons NO + Sb_2O_5$
c) $Ag_2S + CN^- + O_2 \rightleftharpoons S + Ag(CN)_2^- + OH^-$
d) $HO_2^- + Cr(OH)_3^- \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + OH^-$
e) $ClO_2 + OH^- \rightleftharpoons ClO_2^- + ClO_3^-$
f) $WO_3^- + O_2 \rightleftharpoons HW_6O_{21}^{5-} + OH^-$
g) $Mn_2O_3 + CN^- \rightleftharpoons Mn(CN)_6^{4-} + (CN)_2$
h) $Cu^{2+} + H_2 \rightleftharpoons Cu + H_2O$
i) $BH_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3BO_3 + H_2$
j) $Mn_2O_3 + Hg + CN^- \rightleftharpoons Mn(CN)_6^{4-} + Hg(CN)_2$
k) $MnO_4^- + H\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2CH_2OH \rightleftharpoons CH_2(CO_2^-)_2 + MnO_2$
l) $K_3V_5O_{14} + HOCH_2CHOHCH_2OH \rightleftharpoons VO(OH)_2 + HCO_2^- + K^+$

Soluciones

D.1. ***a)*** +1	***j)*** +3	***s)*** +3
b) +2	***k)*** +1	***t)*** 0
c) +6	***l)*** +2	***u)*** −4
d) +2	***m)*** +4	***v)*** +5
e) $-\frac{1}{2}$	***n)*** +3	***w)*** −2
f) +2	***o)*** +2	***x)*** +4
g) +3	***p)*** 0	***y)*** +8/3
h) +4	***q)*** −3	***z)*** −2/3
i) +2	***r)*** −2	

D.2.

	Agente oxidante	Agente reductor
a)	$Cr_2O_7^{2-}$	Sn^{2+}
b)	O_2	I^-
c)	MnO_4^-	CH_3CHO
d)	IO_4^-	Glicerol
e)	C_8H_8	Na
f)	I_2	I_2

La reacción ***f*** se llama *desproporción,* porque un elemento en un estado de oxidación se transforma en dos estados diferentes de oxidación, uno superior y otro inferior al del estado de oxidación original.

D.3. ***a)*** $2Fe^{3+} + Hg_2^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + 2Hg^{2+}$
b) $3Ag + NO_3^- + 4H^+ \rightleftharpoons 3Ag^+ + NO + 2H_2O$

***c*)** $4H^+ + 2VO^{2+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2V^{3+} + Sn^{4+} + 2H_2O$

***d*)** $2Hg + 2Cl^- + SeO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Hg_2Cl_2 + SeO_3^{2-} + H_2O$

***e*)** $3CuS + 8NO_3^- + 8H^+ \rightleftharpoons 3Cu^{2+} + 3SO_4^{2-} + 8NO + 4H_2O$

***f*)** $2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2I^-$

***g*)** $14ClO_3^- + 3As_2S_3 + 18H_2O \rightleftharpoons 14Cl^- + 6H_2AsO_4^- + 9SO_4^{2-} + 24H^+$

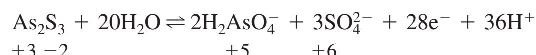
***h*)** $Cr_2O_7^{2-} + 3CH_3CHO + 8H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 3CH_3CO_2H + 4H_2O$

***i*)** $4H^+ + 3MnO_4^{2-} \rightleftharpoons MnO_2 + 2MnO_4^- + 2H_2O$

***j*)** $2Hg_2SO_4 + 3Ca^{2+} + \frac{1}{2}S_8 + H_2O \rightleftharpoons 2Hg_2^{2+} + 3CaS_2O_3 + 2H^+$

***k*)** $2H^+ + 2ClO_3^- \rightleftharpoons Cl_2 + \frac{5}{2}O_2 + H_2O$

La semirreacción ajustada del As_2S_3 en ***g*** es



$$\underset{+3\;-2}{As_2S_3} + 20H_2O \rightleftharpoons 2H_2\underset{+5}{As}O_4^- + 3\underset{+6}{S}O_4^{2-} + 28e^- + 36H^+$$

Como As_2S_3 es un único compuesto, debemos considerar juntas las ecuaciones $As_2S_3 \rightarrow H_2AsO_4^-$ y $As_2S_3 \rightarrow SO_4^{2-}$. El cambio neto de número deoxidación de los *dos* átomos de As es $2(5 - 3) = +4$. La variación neta del número de oxidación de los *tres* átomos de S es $3[6 - (-2)] = +24$. Por tanto, en la semirreacción intervienen $24 + 4 = 28e^-$.

D.4. ***a*)** $H_2O + OH^- + PbO_2 + Cl^- \rightleftharpoons Pb(OH)_3^- + ClO^-$

***b*)** $4HNO_2 + 2SbO^+ + 2OH^- \rightleftharpoons 4NO + Sb_2O_5 + 3H_2O$

***c*)** $Ag_2S + 4CN^- + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightleftharpoons S + 2Ag(CN)_2^- + 2OH^-$

***d*)** $2HO_2^- + Cr(OH)_3^- \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + OH^- + 2H_2O$

***e*)** $2ClO_2 + 2OH^- \rightleftharpoons ClO_2^- + ClO_3^- + H_2O$

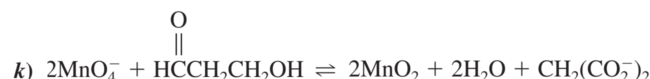
***f*)** $12WO_3^- + 3O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2HW_6O_{21}^{5-} + 2OH^-$

***g*)** $Mn_2O_3 + 14CN^- + 3H_2O \rightleftharpoons 2Mn(CN)_6^{4-} + (CN)_2 + 6OH^-$

***h*)** $Cu^{2+} + H_2 + 2OH^- \rightleftharpoons Cu + 2H_2O$

***i*)** $BH_4^- + 4H_2O \rightleftharpoons H_3BO_3 + 4H_2 + OH^-$

***j*)** $3H_2O + Mn_2O_3 + Hg + 14CN^- \rightleftharpoons 2Mn(CN)_6^{4-} + Hg(CN)_2 + 6OH^-$



***k*)** $2MnO_4^- + HC(=O)CH_2CH_2OH \rightleftharpoons 2MnO_2 + 2H_2O + CH_2(CO_2^-)_2$

La semirreacción orgánica de ***k***, es $8OH^- + C_3H_6O_2 \rightleftharpoons C_3H_2O_4^{2-} + 6e^- + 6H_2O$.

***l*)** $32H_2O + 8K_3V_5O_{14} + 5HOCH_2CHOHCH_2OH \rightleftharpoons 40VO(OH)_2 + 15HCO_2^- + 9OH^- + 24K^+$

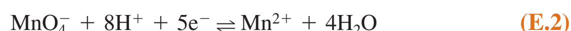
Las dos semirreacciones de ***l*** son $K_3V_5O_{14} + 9H_2O + 5e^- \rightleftharpoons 5VO(OH)_2 + 8OH^- + 3K^+$ y $C_3H_8O_3 + 11OH^- \rightleftharpoons 3HCO_2^- + 8e^- + 8H_2O$.

Normalidad

La *normalidad,* N, de un reactivo redox vale la molaridad multiplicada por *n*, donde *n* es el número de electrones dados o aceptados por esa especie en una reacción química.

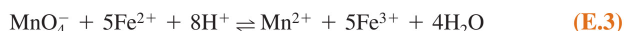
$$N = nM \qquad \textbf{(E.1)}$$

Por ejemplo, en la semirreacción



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \qquad \textbf{(E.2)}$$

la normalidad del ion permanganato es la molaridad multiplicada por 5, porque cada MnO_4^- acepta $5e^-$. Si la molaridad del permanganato es 0,1 molar, la normalidad en la reacción



$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O \qquad \textbf{(E.3)}$$

es $5 \times 0,1 = 0,5$ N (Leer «0,5 normal »). En esta reacción cada ion Fe^{2+} da un electrón. La normalidad del ion ferroso *es igual* a la molaridad del ion ferroso, aun cuando se necesitan 5 iones ferroso para ajustar la reacción.

En la semirreacción



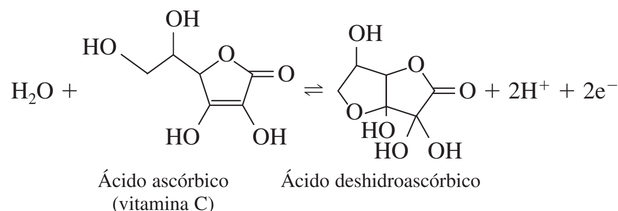
$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O \qquad \textbf{(E.4)}$$

cada MnO_4^- acepta sólo *tres* electrones. La normalidad del permanganato en esta reacción es igual a la molaridad del permanganato multiplicada por 3. Una disolución de permanganato 0,06 N en esta reacción es 0,02 molar en MnO_4^-.

La normalidad de una disolución es una indicación de los mol de «unidades reactivas» por litro de disolución. Un mol de unidades reactivas se llama *equivalente*. Por tanto, las unidades de normalidad son equivalentes por litro (equiv/L). En reactivos redox, un equivalente es la cantidad de sustancia que puede dar o aceptar un mol de electrones. Sólo es posible hablar de equivalentes refiriéndose a una semirreacción determinada. Por ejemplo, en la reacción E.2 hay cinco equivalentes por mol de MnO_4^-; pero en la reacción E.4 sólo hay tres equivalentes por mol de MnO_4^-. La masa de sustancia que contiene un equivalente se llama *masa equivalente* o *peso equivalente*. La masa formal del $KMnO_4$ es 158,033 9. La masa equivalente del $KMnO_4$ en la reacción E.2 es 158,033 9/5 = 31,606 8 g/equiv. La masa equivalente del $KMnO_4$ en la reacción E.4 es 158,033 9/3 = 52,678 0 g/equiv.

Ejemplo Cálculo de la normalidad

Hallar la normalidad de una disolución que contiene 6,34 g de ácido ascórbico en 250,0 mL, si la semirreacción que tiene lugar es



Ácido ascórbico (vitamina C)   Ácido deshidroascórbico

SOLUCIÓN La masa formal del ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$) es 176,126. En 6,34 g hay (6,34g)/(176,124 g/mol) = $3,60 \times 10^{-2}$ mol. Como cada mol contiene dos equivalentes en este ejemplo, 6,34 g = (2 equiv/ mol) ($3,60$ g $\times 10^{-2}$ mol) = $7,20 \times 10^{-2}$ equivalentes. La normalidad es ($7,20 \times 10^{-2}$ equiv)/(0,250 0 L) = 0,288 N.

Ejemplo Uso de la normalidad

¿Cuántos gramos de oxalato potásico se deben disolver en 500 mL para obtener una disolución 0,100 N para valorar MnO_4^-?



$$5H_2C_2O_4 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O \qquad \textbf{(E.5)}$$

SOLUCIÓN Primero es necesario escribir la semirreacción del ácido oxálico



$$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$$

Está claro que hay dos equivalentes por mol de ácido oxálico. Por tanto, una disolución 1,00 N será 0,050 0 M:

$$\frac{0,100 \text{ equiv/L}}{2 \text{ equiv/mol}} = 0,050\,0 \text{ mol/L} = 0,050\,0 \text{ M}$$

Por tanto, debemos disolver (0,050 0 mol/L)(0,500 0 L)) = 0,025 0 mol en 500,0 mL. Como la masa formal del $K_2C_2O_4$ es 166,216, debemos usar (0,025 0 mol) × (166,216 g/mol) = 4,15 g de oxalato potásico.

La utilidad de la normalidad en análisis volumétrico reside en la ecuación

$$N_1V_1 = N_2V_2 \qquad \textbf{(E.6)}$$

donde N_1 es la normalidad del reactivo 1, V_1 es el volumen del reactivo 1, N_2 es la normalidad del reactivo 2 y V_2 es el volumen del reactivo 2. Los volúmenes V_1 y V_2 se pueden expresar en cualquier unidad con tal que se use la misma para ambos.

Ejemplo Cálculo de normalidad

Una disolución de 25,0 mL de ácido oxálico requiere 13,78 mL de $KMnO_4$ 0,04162 N en su valoración, según la reacción E-5. Hallar la normalidad y la molaridad del ácido oxálico.

SOLUCIÓN Aplicando la ecuación E.6, se obtiene

$$N_1(25,0 \text{ mL}) = (0,041\,62 \text{ N})(13,78 \text{ mL})$$
$$N_1 = 0,022\,94 \text{ equiv/L}$$

Como hay dos equivalentes por mol de ácido oxálico en la reacción E.5

$$M = \frac{N}{n} = \frac{0,022\,94}{2} = 0,011\,47 \text{ M}$$

A veces se utiliza la normalidad en reacciones de ácido-base o de intercambio iónico. En cuanto a ácidos y bases, la masa equivalente de un reactivo es la cantidad que puede dar o aceptar un mol de H^+. En cuanto a intercambio iónico, la masa equivalente es la masa de reactivo que contiene un mol de carga.

Productos de solubilidad†

Apéndice F

Fórmula	pK_{ps}	K_{ps}
Azidas: $L = N_3^-$		
CuL	8,31	$4,9 \times 10^{-9}$
AgL	8,56	$2,8 \times 10^{-9}$
Hg_2L_2	9,15	$7,1 \times 10^{-10}$
TlL	3,66	$2,2 \times 10^{-4}$
$PdL_2(\alpha)$	8,57	$2,7 \times 10^{-9}$
Bromatos: $L = BrO_3^-$		
$BaL \cdot H_2O$ (f)	5,11	$7,8 \times 10^{-6}$
AgL	4,26	$5,5 \times 10^{-5}$
TlL	3,78	$1,7 \times 10^{-4}$
PbL_2	5,10	$7,9 \times 10^{-6}$
Bromuros: $L = Br^-$		
CuL	8,3	5×10^{-9}
AgL	12,30	$5,0 \times 10^{-13}$
Hg_2L_2	22,25	$5,6 \times 10^{-23}$
TlL	5,44	$3,6 \times 10^{-6}$
HgL_2 (f)	18,9	$1,3 \times 10^{-19}$
PbL_2	5,68	$2,1 \times 10^{-6}$
Carbonatos: $L = CO_3^{2-}$		
MgL	7,46	$3,5 \times 10^{-8}$
CaL (calcita)	8,35	$4,5 \times 10^{-9}$
CaL (aragonito)	8,22	$6,0 \times 10^{-9}$
SrL	9,03	$9,3 \times 10^{-10}$
BaL	8,30	$5,0 \times 10^{-9}$
Y_2L_3	30,6	$2,5 \times 10^{-31}$
La_2L_3	33,4	$4,0 \times 10^{-34}$
MnL	9,30	$5,0 \times 10^{-10}$
FeL	10,68	$2,1 \times 10^{-11}$
CoL	9,98	$1,0 \times 10^{-10}$
NiL	6,87	$1,3 \times 10^{-7}$
CuL	9,63	$2,3 \times 10^{-10}$
Ag_2L	11,09	$8,1 \times 10^{-12}$
Hg_2L	16,05	$8,9 \times 10^{-17}$
ZnL	10,00	$1,0 \times 10^{-10}$
CdL	13,74	$1,8 \times 10^{-14}$
PbL	13,13	$7,4 \times 10^{-14}$
Cloruros: $L = Cl^-$		
CuL	6,73	$1,9 \times 10^{-7}$
AgL	9,74	$1,8 \times 10^{-10}$
Hg_2L_2	17,91	$1,2 \times 10^{-18}$
TlL	3,74	$1,8 \times 10^{-4}$
PbL_2	4,78	$1,7 \times 10^{-5}$
Cromatos: $L = CrO_4^{2-}$		
BaL	9,67	$2,1 \times 10^{-10}$
CuL	5,44	$3,6 \times 10^{-6}$
Ag_2L	11,92	$1,2 \times 10^{-12}$
Hg_2L	8,70	$2,0 \times 10^{-9}$
Tl_2L	12,01	$9,8 \times 10^{-13}$
Cobalticianuros: $L = Co(CN)_6^{3-}$		
Ag_3L	25,41	$3,9 \times 10^{-26}$
$(Hg_2)_3L_2$	36,72	$1,9 \times 10^{-37}$
Cianuros: $L = CN^-$		
AgL	15,66	$2,2 \times 10^{-16}$
Hg_2L_2	39,3	5×10^{-40}
ZnL_2 (h)	15,5	3×10^{-16}
Ferrocianuros: $L = Fe(CN)_6^{4-}$		
Ag_4L	44,07	$8,5 \times 10^{-45}$
Zn_2L	15,68	$2,1 \times 10^{-16}$
Cd_2L	17,38	$4,2 \times 10^{-18}$
Pb_2L	18,02	$9,5 \times 10^{-19}$
Fluoruros: $L = F^-$		
LiL	2,77	$1,7 \times 10^{-3}$
MgL_2	8,18	$6,6 \times 10^{-9}$
CaL_2	10,41	$3,9 \times 10^{-11}$
SrL_2	8,54	$2,9 \times 10^{-9}$
BaL_2	5,76	$1,7 \times 10^{-6}$
LaL_3	18,7	2×10^{-19}
ThL_4	28,3	5×10^{-29}
PbL_2	7,44	$3,6 \times 10^{-8}$
Hidróxidos: $L = OH^-$		
MgL_2 (amorfo)	9,2	6×10^{-10}
MgL_2 (cristal de brucita)	11,15	$7,1 \times 10^{-12}$
CaL_2	5,19	$6,5 \times 10^{-6}$
$BaL_2 \cdot 8H_2O$	3,6	3×10^{-4}
YL_3	23,2	6×10^{-24}
LaL_3	20,7	2×10^{-21}
CeL_3	21,2	6×10^{-22}
UO_2 ($\rightleftharpoons U^{4+} + 4OH^-$)	56,2	6×10^{-57}
UO_2L_2 ($\rightleftharpoons UO_2^{2+} + 2OH^-$)	22,4	4×10^{-23}
MnL_2	12,8	$1,6 \times 10^{-13}$
FeL_2	15,1	$7,9 \times 10^{-16}$
CoL_2	14,9	$1,3 \times 10^{-15}$
NiL_2	15,2	6×10^{-16}

†Las designaciones α, β o γ detrás de algunas fórmulas se refieren a formas cristalinas particulares (que normalmente se identifican con letras griegas). Los datos de sales, excepto las de oxalatos, están tomadas sobre todo de A. E. MARTELL y R. M. SMITH, *Critical Stability Constants*, Vol. 4 (New York, Plenum Press, 1976). Los datos de oxalatos proceden de L. G. SILLÉN y A. E. MARTELL, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, suplemento nº. 1 (London, The Chemical Society, special Publication No.25, 1971). Otra fuente es R. M. H. VERBEECK et al., *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 1922.

Las condiciones son 25 °C y fuerza iónica 0, a no ser que se indique lo contrario: *a*) 19 °C; *b*) 20 °C; *c*) 38 °C; *d*) 0,1 M; *e*) 0,2 M; *f*) 0,5 M; *g*) 1 M; *h*) 3 M; *i*) 4 M; *j*) 5 M.

Fórmula	**pK_{ps}**	**K_{ps}**
CuL_2	19,32	$4,8 \times 10^{-20}$
VL_3	34,4	$4,0 \times 10^{-35}$
CrL_3 (d)	29,8	$1,6 \times 10^{-30}$
FeL_3	38,8	$1,6 \times 10^{-39}$
CoL_3 (a)	44,5	3×10^{-45}
VOL_2 ($\rightleftharpoons VO^{2+} + 2OH^-$)	23,5	3×10^{-24}
PdL_2	28,5	3×10^{-29}
ZnL_2 (amorfo)	15,52	$3,0 \times 10^{-16}$
CdL_2 ***b)***	14,35	$4,5 \times 10^{-15}$
HgO (rojo) ($\rightleftharpoons Hg^{2+} + 2OH^-$)	25,44	$3,6 \times 10^{-26}$
Cu_2O ($\rightleftharpoons 2Cu^+ + 2OH^-$)	29,4	4×10^{-30}
Ag_2O ($\rightleftharpoons 2Ag^+ + 2OH^-$)	15,42	$3,8 \times 10^{-16}$
AuL_3	5,5	3×10^{-6}
AlL_3 (α)	33,5	3×10^{-34}
GaL_3 (amorfo)	37	10^{-37}
InL_3	36,9	$1,3 \times 10^{-37}$
SnO ($\rightleftharpoons Sn^{2+} + 2OH^-$)	26,2	6×10^{-27}
PbO (amarillo) ($\rightleftharpoons Pb^{2+} + 2OH^-$)	15,1	8×10^{-16}
PbO (rojo) ($\rightleftharpoons Pb^{2+} + 2OH^-$)	15,3	5×10^{-16}
Yodatos: L = IO_3^-		
CaL_2	6,15	$7,1 \times 10^{-7}$
SrL_2	6,48	$3,3 \times 10^{-7}$
BaL_2	8,81	$1,5 \times 10^{-9}$
YL_3	10,15	$7,1 \times 10^{-11}$
LaL_3	10,99	$1,0 \times 10^{-11}$
CeL_3	10,86	$1,4 \times 10^{-11}$
ThL_4 (f)	14,62	$2,4 \times 10^{-15}$
UO_2L_2 ($\rightleftharpoons UO_2^{2+} + 2IO_3^-$)(e)	7,01	$9,8 \times 10^{-8}$
CrL_3 (f)	5,3	5×10^{-6}
AgL	7,51	$3,1 \times 10^{-8}$
Hg_2L_2	17,89	$1,3 \times 10^{-18}$
TlL	5,51	$3,1 \times 10^{-6}$
ZnL_2	5,41	$3,9 \times 10^{-6}$
CdL_2	7,64	$2,3 \times 10^{-8}$
PbL_2	12,61	$2,5 \times 10^{-13}$
Yoduros: L = I^-		
CuL	12,0	1×10^{-12}
AgL	16,08	$8,3 \times 10^{-17}$
CH_3HgL ($\rightleftharpoons CH_3Hg^+ + I^-$) (b, g)	11,46	$3,5 \times 10^{-12}$
CH_3CH_2HgL ($\rightleftharpoons CH_3CH_2Hg^+ + I^-$)	4,11	$7,8 \times 10^{-5}$
TlL	7,23	$5,9 \times 10^{-8}$
Hg_2L_2 (f)	27,95	$1,1 \times 10^{-28}$
SnL_2 (i)	5,08	$8,3 \times 10^{-6}$
PbL_2	8,10	$7,9 \times 10^{-9}$
Oxalatos: L = $C_2O_4^{2-}$		
CaL (b, d)	7,9	$1,3 \times 10^{-8}$
SrL (b, d)	6,4	4×10^{-7}
BaL (b, d)	6,0	1×10^{-6}
La_2L_3 (b, d)	25,0	1×10^{-25}
ThL_2 (g)	21,38	$4,2 \times 10^{-22}$
UO_2L ($\rightleftharpoons UO_2^{2+} + C_2O_4^{2-}$) (b, d)	8,66	$2,2 \times 10^{-9}$

Fórmula	**pK_{ps}**	**K_{ps}**
Fosfatos: L = PO_4^{3-}		
$MgHL \cdot 3H_2O$ ($\rightleftharpoons Mg^{2+} + HL^{2-}$)	5,78	$1,7 \times 10^{-6}$
$CaHL \cdot 2H_2O$ ($\rightleftharpoons Ca^{2+} + HL^{2-}$)	6,58	$2,6 \times 10^{-7}$
SrHL ($\rightleftharpoons Sr^{2+} + HL^{2-}$) (b)	6,92	$1,2 \times 10^{-7}$
BaHL ($\rightleftharpoons Ba^{2+} + HL^{2-}$) (b)	7,40	$4,0 \times 10^{-8}$
LaL (f)	22,43	$3,7 \times 10^{-23}$
$Fe_3L_2 \cdot 8H_2O$	36,0	1×10^{-36}
$FeL \cdot 2H_2O$	26,4	4×10^{-27}
$(VO)_3L_2$ ($\rightleftharpoons 3VO^{2+} + 2L^{3-}$)	25,1	8×10^{-26}
Ag_3L	17,55	$2,8 \times 10^{-18}$
Hg_2HL ($\rightleftharpoons Hg_2^{2+} + HL^{2-}$)	12,40	$4,0 \times 10^{-13}$
$Zn_3L_2 \cdot 4H_2O$	35,3	5×10^{-36}
Pb_3L_2 ***c)***	43,53	$3,0 \times 10^{-44}$
GaL (g)	21,0	1×10^{-21}
InL (g)	21,63	$2,3 \times 10^{-22}$
Sulfatos: L = SO_4^{2-}		
CaL	4,62	$2,4 \times 10^{-5}$
SrL	6,50	$3,2 \times 10^{-7}$
BaL	9,96	$1,1 \times 10^{-10}$
RaL (b)	10,37	$4,3 \times 10^{-11}$
Ag_2L	4,83	$1,5 \times 10^{-5}$
Hg_2L	6,13	$7,4 \times 10^{-7}$
PbL	6,20	$6,3 \times 10^{-7}$
Sulfuros: L = S^{2-}		
MnL (rosa)	10,5	3×10^{-11}
MnL (verde)	13,5	3×10^{-14}
FeL	18,1	8×10^{-19}
CoL (α)	21,3	5×10^{-22}
CoL (β)	25,6	3×10^{-26}
NiL (α)	19,4	4×10^{-20}
NiL (β)	24,9	$1,3 \times 10^{-25}$
NiL (γ)	26,6	3×10^{-27}
CuL	36,1	8×10^{-37}
Cu_2L	48,5	3×10^{-49}
Ag_2L	50,1	8×10^{-51}
Tl_2L	21,2	6×10^{-22}
ZnL (α)	24,7	2×10^{-25}
ZnL (β)	22,5	3×10^{-23}
CdL	27,0	1×10^{-27}
HgL (negro)	52,7	2×10^{-53}
HgL (rojo)	53,3	5×10^{-54}
SnL	25,9	$1,3 \times 10^{-26}$
PbL	27,5	3×10^{-28}
In_2L_3	69,4	4×10^{-70}
Tiocianatos: L = SCN^-		
CuL (j)	13,40	$4,0 \times 10^{-14}$
AgL	11,97	$1,1 \times 10^{-12}$
Hg_2L_2	19,52	$3,0 \times 10^{-20}$
TlL	3,79	$1,6 \times 10^{-4}$
HgL_2	19,56	$2,8 \times 10^{-20}$

Constantes de disociación ácida

Apéndice G

Nombre	Estructura†	pK_a‡	K_a
Ácido acético (ácido etanoico)	$CH_3CO_2\mathbf{H}$	4,757	$1,75 \times 10^{-5}$
Ácido 4-aminobencensulfónico (ácido sulfanílico)	$^{-}O_3S$—C₆H₄—$N\mathbf{H}_3^+$	3,232	$5,86 \times 10^{-4}$
Ácido 2-aminobenzoico (ácido antranílico)	C₆H₄($N\mathbf{H}_3^+$)($CO_2\mathbf{H}$)	2,08 (CO_2H) 4,96 (NH_3)	$8,3 \times 10^{-3}$ $1,10 \times 10^{-5}$
Ácido arsénico (arsenato de hidrógeno)	$\mathbf{H}O$—As(=O)(—$O\mathbf{H}$)—$O\mathbf{H}$	2,24 6,96 11,50	$5,8 \times 10^{-3}$ $1,10 \times 10^{-7}$ $3,2 \times 10^{-12}$
Ácido arsenioso (arsenito de hidrógeno)	$As(O\mathbf{H})_3$	9,29	$5,1 \times 10^{-10}$
Ácido aspártico	$N\mathbf{H}_3^+$—$CHCH_2CO_2\mathbf{H}$ (β) con α $CO_2\mathbf{H}$	1,990 (α-CO_2H) 3,900 (β-CO_2H) 10,002 (NH_3)	$1,02 \times 10^{-2}$ $1,26 \times 10^{-4}$ $9,95 \times 10^{-11}$
Ácido bencen-1,2,3-tricarboxílico (ácido hemimelítico)	C₆H₃($CO_2\mathbf{H}$)₃	2,88 4,75 7,13	$1,32 \times 10^{-3}$ $1,78 \times 10^{-5}$ $7,4 \times 10^{-8}$
Ácido benzoico	C₆H₅—$CO_2\mathbf{H}$	4,202	$6,28 \times 10^{-5}$
Ácido bórico (borato de hidrógeno)	$B(O\mathbf{H})_3$	9,236 (12,74) (20°) (13,80) (20°)	$5,81 \times 10^{-10}$ $1,82 \times 10^{-13}$ $1,58 \times 10^{-14}$
Ácido bromoacético	$BrCH_2CO_2\mathbf{H}$	2,902	$1,25 \times 10^{-3}$
Ácido butanoico	$CH_3CH_2CH_2CO_2\mathbf{H}$	4,819	$1,52 \times 10^{-5}$

†Todos los ácidos se escriben en su forma protonada. Los protones ácidos se indican en letra **negrita**.
‡Los valores de pK_a están referidos a 25 ºC y a fuerza iónica 0, si no se dice lo contrario. Los valores entre paréntesis se consideran los más fiables. Los valores se han tomado de A. E. MARTELL y R. M. SMITH, *Critical Stability Constants* (New York, Plenum Press, 1974).

Nombre	Estructura	pK_a	K_a
Ácido carbónico† (carbonato de hidrógeno)	HO—C(=O)—OH	6,352 10,329	$4{,}45 \times 10^{-7}$ $4{,}69 \times 10^{-11}$
Ácido cianoacético	$NCCH_2CO_2H$	2,472	$3{,}37 \times 10^{-3}$
Ácido *cis*-butanodioico (ácido maleico)	cis-HO_2C–CH=CH–CO_2H	1,910 6,332	$1{,}23 \times 10^{-2}$ $4{,}66 \times 10^{-7}$
Ácido cítrico ácido 2-hidroxipropan-1,2,3-tricarboxílico	$HO_2CCH_2C(OH)(CO_2H)CH_2CO_2H$	3,128 4,761 6,396	$7{,}44 \times 10^{-4}$ $1{,}73 \times 10^{-5}$ $4{,}02 \times 10^{-7}$
Ácido cloroacético	$ClCH_2CO_2H$	2,865	$1{,}36 \times 10^{-3}$
Ácido 3-cloropropanoico	$ClCH_2CH_2CO_2H$	4,11	$7{,}8 \times 10^{-5}$
Ácido cloroso (clorito de hidrógeno)	HOCl=O	1,95	$1{,}12 \times 10^{-2}$
Ácido crómico (cromato de hidrógeno)	HO—Cr(=O)(=O)—OH	−0,2 (20°) 6,51	1,6 $3{,}1 \times 10^{-7}$
Ácido dicloroacético	Cl_2CHCO_2H	1,30	$5{,}0 \times 10^{-2}$
Ácido D-2,3-dihidroxibutanodioico (ácido D-tartárico)	$HO_2CCH(OH)CH(OH)CO_2H$	3,036 4,366	$9{,}20 \times 10^{-4}$ $4{,}31 \times 10^{-5}$
Ácido etilendinitrilotetraacético (EDTA)	$(HO_2CCH_2)_2\overset{+}{N}HCH_2CH_2\overset{+}{N}H(CH_2CO_2H)_2$	0,0 (CO_2H) (μ = 1,0) 1,5 (CO_2H) (μ = 0,1) 2,0 (CO_2H) (μ = 0,1) 2,66 (CO_2H) (μ = 0,1) 6,16 (NH) (μ = 0,1) 10,24 (NH) (μ = 0,1)	1,0 0,032 0,010 0,002 2 $6{,}9 \times 10^{-7}$ $5{,}8 \times 10^{-11}$
Ácido fenilacético	C_6H_5—CH_2CO_2H	4,310	$4{,}90 \times 10^{-5}$
Ácido fórmico (ácido metanoico)	HCO_2H	3,745	$1{,}80 \times 10^{-4}$
Ácido fosfórico†† (fosfato de hidrógeno)	HO—P(=O)(OH)—OH	2,148 7,199 12,15	$7{,}11 \times 10^{-3}$ $6{,}32 \times 10^{-8}$ $7{,}1 \times 10^{-13}$

† La concentración de «ácido carbónico» se considera la suma de $[H_2CO_3] + [CO_2(aq)]$. Ver el recuadro 6.4.
†† pK_3 de A. G. Miller y J. W. Macklin, *Anal Chem.*, **1983**, *55*, 684.

(Continúa)

Nombre	Estructura	pK_a	K_a
Ácido fosforoso (fosfito de hidrógeno)	O ‖ HP — OH | OH	1,5 6,79	3×10^{-2} $1,62 \times 10^{-7}$
Ácido ftálico (ácido bencen-1,2-dicarboxílico)	$C_6H_4(CO_2H)_2$ (1,2)	2,950 5,408	$1,12 \times 10^{-3}$ $3,90 \times 10^{-6}$
Ácido glutámico	NH_3^+ | γ $CHCH_2CH_2CO_2H$ | α CO_2H	2,23 (α-CO_2H) 4,42 (γ-CO_2H) 9,95 (NH_3)	$5,9 \times 10^{-3}$ $3,8 \times 10^{-5}$ $1,12 \times 10^{-10}$
Ácido 1,6-hexanodioico (ácido adípico)	$HO_2CCH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H$	4,42 5,42	$3,8 \times 10^{-5}$ $3,8 \times 10^{-6}$
Ácido hidrazoico (azida de hidrógeno)	$HN=\overset{+}{N}=\overset{-}{N}$	4,65	$2,2 \times 10^{-5}$
Ácido hidroxiacético (ácido glicólico)	$HOCH_2CO_2H$	3,831	$1,48 \times 10^{-4}$
Ácido 2-hidroxibenzoico (ácido salicílico)	$C_6H_4(CO_2H)(OH)$ (1,2)	2,97 (CO_2H) 13,74 (OH)	$1,07 \times 10^{-3}$ $1,82 \times 10^{-14}$
Ácido L-hidroxibutanodioico (ácido málico)	OH | $HO_2CCH_2CHCO_2H$	3,459 5,097	$3,48 \times 10^{-4}$ $8,00 \times 10^{-6}$
Ácido hipobromoso (hipobromito de hidrógeno)	HOBr	8,63	$2,3 \times 10^{-9}$
Ácido hipocloroso (hipoclorito de hidrógeno)	HOCl	7,53	$3,0 \times 10^{-8}$
Ácido hipofosforoso (hipofosfito de hidrógeno)	O ‖ H_2POH	1,23	$5,9 \times 10^{-2}$
Ácido hipoyodoso (hipoyodito de hidrógeno)	HOI	10,64	$2,3 \times 10^{-11}$
Ácido iminodiacético	$H_2\overset{+}{N}(CH_2CO_2H)_2$	1,82 (CO_2H) (μ = 0,1) 2,84 (CO_2H) 9,79 (NH_2)	$1,51 \times 10^{-2}$ $1,45 \times 10^{-3}$ $1,62 \times 10^{-10}$
Ácido malónico (ácido propanodioico)	$HO_2CCH_2CO_2H$	2,847 5,696	$1,42 \times 10^{-3}$ $2,01 \times 10^{-6}$
Ácido mercaptoacético (ácido tioglicólico)	$HSCH_2CO_2H$	(3,60) (CO_2H) 10,55 (SH)	$2,5 \times 10^{-4}$ $2,82 \times 10^{-11}$

Nombre	Estructura	pK_a	K_a
Ácido 1-naftoico	CO_2H	3,70	$2{,}0 \times 10^{-4}$
Ácido 2-naftoico	CO_2H	4,16	$6{,}9 \times 10^{-5}$
Ácido nitrilotriacético	$H\overset{+}{N}(CH_2CO_2H)_3$	1,1 (CO_2H) (20°, μ = 1,0) 1,650 (CO_2H) (20°) 2,940 (CO_2H) (20°) 10,334 (NH) (20°)	8×10^{-2} $2{,}24 \times 10^{-2}$ $1{,}15 \times 10^{-3}$ $4{,}63 \times 10^{-11}$
Ácido 2-nitrobenzoico	NO_2 CO_2H	2,179	$6{,}62 \times 10^{-3}$
Ácido 3-nitrobenzoico	NO_2 CO_2H	3,449	$3{,}56 \times 10^{-4}$
Ácido 4-nitrobenzoico	O_2N—C_6H_4—CO_2H	3,442	$3{,}61 \times 10^{-4}$
Ácido nitroso	HON=O	3,15	$7{,}1 \times 10^{-4}$
Ácido oxálico (ácido etanodioico)	HO_2CCO_2H	1,252 4,266	$5{,}60 \times 10^{-2}$ $5{,}42 \times 10^{-5}$
Ácido oxoacético (ácido glioxílico)	$HC(=O)CO_2H$	3,46	$3{,}5 \times 10^{-4}$
Ácido oxobutanodioico (ácido oxalacético)	$HO_2CCH_2C(=O)CO_2H$	2,56 4,37	$2{,}8 \times 10^{-3}$ $4{,}3 \times 10^{-5}$
Ácido 2-oxopropanoico (ácido pirúvico)	$CH_3C(=O)CO_2H$	2,55	$2{,}8 \times 10^{-3}$
Ácido 1,5-pentanodioico (ácido glutárico)	$HO_2CCH_2CH_2CH_2CO_2H$	4,34 5,43	$4{,}6 \times 10^{-5}$ $3{,}7 \times 10^{-6}$
Ácido pentanoico (ácido valérico)	$CH_3CH_2CH_2CH_2CO_2H$	4,843	$1{,}44 \times 10^{-5}$
Ácido piridín-2-carboxílico (ácido picolínico)	NH^+ CO_2H	1,01 (CO_2H) 5,39 (NH)	$9{,}8 \times 10^{-2}$ $4{,}1 \times 10^{-6}$
Ácido piridín-3-nicotínico (ácido nicotínico)	HO_2C NH^+	2,05 (CO_2H) 4,81 (NH)	$8{,}9 \times 10^{-3}$ $1{,}55 \times 10^{-5}$

(Continúa)

Nombre	Estructura	pK_a	K_a
Ácido pirofosfórico (difosfato de hidrógeno)	$(HO)_2P(=O)OP(=O)(OH)_2$	0,8 2,2 6,70 9,40	0,16 6×10^{-3} $2,0 \times 10^{-7}$ $4,0 \times 10^{-10}$
Ácido propanoico	$CH_3CH_2CO_2H$	4,874	$1,34 \times 10^{-5}$
Ácido propenoico (ácido acrílico)	$H_2C{=}CHCO_2H$	4,258	$5,52 \times 10^{-5}$
Ácido succínico (ácido butanodioico)	$HO_2CCH_2CH_2CO_2H$	4,207 5,636	$6,21 \times 10^{-5}$ $2,31 \times 10^{-6}$
Ácido sulfúrico (sulfato de hidrógeno)	$HO{-}S(=O)_2{-}OH$	1,99 (pK_2)	$1,02 \times 10^{-2}$
Ácido sulfuroso (sulfito de hidrógeno)	$HOS(=O)OH$	1,91 7,18	$1,23 \times 10^{-2}$ $6,6 \times 10^{-8}$
Ácido tiosulfúrico (tiosulfato de hidrógeno)	$HOS(=O)_2SH$	0,6 1,6	0,3 0,03
Ácido *trans*-butanodioico (ácido fumárico)	$HO_2C{-}CH{=}CH{-}CO_2H$ (trans)	3,053 4,494	$8,85 \times 10^{-4}$ $3,21 \times 10^{-5}$
Ácido tricloroacético	Cl_3CCO_2H	0,66 (μ = 0,1)	0,22
Ácido yódico (yodato de hidrógeno)	$HOI(=O){=}O$	0,77	0,17
Ácido yodoacético	ICH_2CO_2H	3,175	$6,68 \times 10^{-4}$
Agua†	H_2O	13,996	$1,01 \times 10^{-14}$
Alanina	$CH_3CH(NH_3^+)CO_2H$	2,348 (CO_2H) 9,867 (NH_3)	$4,49 \times 10^{-3}$ $1,36 \times 10^{-10}$
Aminobenceno (anilina)	$C_6H_5{-}NH_3^+$	4,601	$2,51 \times 10^{-5}$
2-Aminoetanol (etanolamina)	$HOCH_2CH_2NH_3^+$	9,498	$3,18 \times 10^{-10}$
2-Aminoetanotiol (2-mercaptoetilamina)	$HSCH_2CH_2NH_3^+$	8,21 (SH) (μ = 0,1) 10,71 (NH_3) (μ = 0,1)	$6,2 \times 10^{-9}$ $1,95 \times 10^{-11}$

†La constante dada para el agua es K_w.

Nombre	Estructura	pK_a	K_a
2-Aminofenol	$C_6H_4(OH)(NH_3^+)$ (OH y NH_3^+ en posición orto)	4,78 (NH_3) (20°) 9,97 (OH) (20°)	$1,66 \times 10^{-5}$ $1,05 \times 10^{-10}$
Amoniaco	NH_4^+	9,244	$5,70 \times 10^{-10}$
Arginina	$CH(NH_3^+)(CO_2H)CH_2CH_2CH_2NHC(=NH_2^+)NH_2$	1,823 (CO_2H) 8,991 (NH_3) (12,48) (NH_2)	$1,50 \times 10^{-2}$ $1,02 \times 10^{-9}$ $3,3 \times 10^{-13}$
Asparagina (arsenato de hidrógeno)	$CH(NH_3^+)(CO_2H)CH_2C(=O)NH_2$	2,14 (CO_2H) ($\mu = 0,1$) 8,72 (NH_3) ($\mu = 0,1$)	$7,2 \times 10^{-3}$ $1,9 \times 10^{-9}$
Aziridina (dimetilenimina)	$(CH_2)_2NH_2^+$ (anillo de tres miembros)	8,04	$9,1 \times 10^{-9}$
Bencilamina	$C_6H_5CH_2NH_3^+$	9,35	$4,5 \times 10^{-10}$
2,2′-Bipiridina	2,2′-bipiridina con un N protonado (NH^+)	4,35	$4,5 \times 10^{-5}$
Butano-2,3-dionadioxima (dimetilglioxima)	$HON{=}C(CH_3){-}C(CH_3){=}NOH$	10,66 12,0	$2,2 \times 10^{-11}$ 1×10^{-12}
Butilamina	$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_3^+$	10,640	$2,29 \times 10^{-11}$
Cianuro de hidrógeno	$HC{\equiv}N$	9,21	$6,2 \times 10^{-10}$
Ciclohexilamina	$C_6H_{11}NH_3^+$	10,64	$2,3 \times 10^{-11}$
Cisteína	$CH(NH_3^+)(CO_2H)CH_2SH$	(1,71) (CO_2H) 8,36 (SH) 10,77 (NH_3)	$1,95 \times 10^{-2}$ $4,4 \times 10^{-9}$ $1,70 \times 10^{-11}$
Dietilamina	$(CH_3CH_2)_2NH_2^+$	10,933	$1,17 \times 10^{-11}$
Dietilamina	$(CH_3)_2NH_2^+$	10,774	$1,68 \times 10^{-11}$z
1,2-Dihidroxibenceno (catecol)	$C_6H_4(OH)_2$ (OH en posición orto)	9,40 12,8	$4,0 \times 10^{-10}$ $1,6 \times 10^{-13}$

(Continúa)

Nombre	Estructura	pK_a	K_a
1,3-Dihidroxibenceno (resorcinol)	$C_6H_4(OH)_2$ (1,3-dihidroxibenceno)	9,30 11,06	$5,0 \times 10^{-10}$ $8,7 \times 10^{-12}$
2,3-Dimercaptopropanol	$HOCH_2CH(SH)CH_2SH$	8,58 ($\mu = 0,1$) 10,68 ($\mu = 0,1$)	$2,6 \times 10^{-9}$ $2,1 \times 10^{-11}$
2,4-Dinitrofenol	$O_2N-C_6H_3(NO_2)-OH$	4,11	$7,8 \times 10^{-5}$
Etano-1,2-ditiol	$HSCH_2CH_2SH$	8,85 (30°, $\mu = 0,1$) 10,43 (30°, $\mu = 0,1$)	$1,4 \times 10^{-9}$ $3,7 \times 10^{-11}$
Etilamina	$CH_3CH_2NH_3^+$	10,636	$2,31 \times 10^{-11}$
Etilendiamina (1,2-diaminoetano)	$H_3\overset{+}{N}CH_2CH_2\overset{+}{N}H_3$	6,848 9,928	$1,42 \times 10^{-7}$ $1,18 \times 10^{-10}$
1,10-Fenantrolina	1,10-fenantrolina protonada ($\overset{+}{N}H$ … N)	4,86	$1,38 \times 10^{-5}$
Fenilalanina	$C_6H_5CH_2CH(NH_3^+)CO_2H$	2,20 (CO_2H) 9,31 (NH_3)	$6,3 \times 10^{-3}$ $4,9 \times 10^{-10}$
Fluoruro de hidrógeno	HF	3,17	$6,8 \times 10^{-4}$
Glicina (ácido aminoacético)	$NH_3^+CH_2CO_2H$	2,350 (CO_2H) 9,778 (NH_3)	$4,47 \times 10^{-3}$ $1,67 \times 10^{-10}$
Glutamina	$NH_2C(=O)CH_2CH_2CH(NH_3^+)CO_2H$	2,17 (CO_2H) ($\mu = 0,1$) 9,01 (NH_3) ($\mu = 0,1$)	$6,8 \times 10^{-3}$ $9,8 \times 10^{-10}$
Guanidina	$H_2N-C(=\overset{+}{N}H_2)-NH_2$	13,54 (27°, $\mu = 1,0$)	$2,9 \times 10^{-14}$
Hexano-2,4-diona	$CH_3C(=O)CH_2C(=O)CH_2CH_3$	9,38	$4,2 \times 10^{-10}$

Nombre	Estructura	pK_a	K_a
Hidrogenocianato	$HOC\equiv N$	3,48	$3,3 \times 10^{-4}$
Hidroxibenceno (fenol)	C_6H_5—OH	9,98	$1,05 \times 10^{-10}$
Hidroxilamina	$HO\overset{+}{N}H_3$	5,96	$1,10 \times 10^{-6}$
8-Hidroxiquinolina (oxina)	HO, NH$^+$	4,91 (NH) 9,81 (OH)	$1,23 \times 10^{-5}$ $1,55 \times 10^{-10}$
Histidina	NH_3^+ CHCH$_2$—(imidazol NH, $\overset{+}{N}$H) CO_2H	1,7 (CO_2H) (μ = 0,1) 6,02 (NH) (μ = 0,1) 9,08 (NH_3) (μ = 0,1)	2×10^{-2} $9,5 \times 10^{-7}$ $8,3 \times 10^{-10}$
Imidazol (1,3-diazol)	NH$^+$, N, H	6,993	$1,02 \times 10^{-7}$
Isoleucina	NH_3^+ $CHCH(CH_3)CH_2CH_3$ CO_2H	2,319 (CO_2H) 9,754 (NH_3)	$4,80 \times 10^{-3}$ $1,76 \times 10^{-10}$
Leucina	NH_3^+ $CHCH_2CH(CH_3)_2$ CO_2H	2,329 (CO_2H) 9,747 (NH_3)	$4,69 \times 10^{-3}$ $1,79 \times 10^{-10}$
Lisina	α NH_3^+ $CHCH_2CH_2CH_2CH_2\overset{\epsilon}{N}H_3^+$ CO_2H	2,04 (CO_2H) (μ = 0,1) 9,08 (α-NH_3) (μ = 0,1) 10,69 (ϵ-NH_3) (μ = 0,1)	$9,1 \times 10^{-3}$ $8,3 \times 10^{-10}$ $2,0 \times 10^{-11}$
2-Mercaptoetanol	$HSCH_2CH_2OH$	9,72	$1,91 \times 10^{-10}$
Metilamina	$CH_3\overset{+}{N}H_3$	10,64	$2,3 \times 10^{-11}$
2-Metilanilina (*o*-toluidina)	CH_3, $\overset{+}{N}H_3$	4,447	$3,57 \times 10^{-5}$
4-Metilanilina (*p*-toluidina)	CH_3—C_6H_4—$\overset{+}{N}H_3$	5,084	$8,24 \times 10^{-6}$
2-Metilfenol (*o*-cresol)	CH_3, OH	10,09	$8,1 \times 10^{-11}$

(Continúa)

Nombre	Estructura	pK_a	K_a
4-Metilfenol (*p*-cresol)	$CH_3-C_6H_4-OH$	10,26	$5{,}5 \times 10^{-11}$
Metionina	$CH(NH_3^+)(CO_2H)CH_2CH_2SCH_3$	2,20 (CO_2H) (μ = 0,1) 9,05 (NH_3) (μ = 0,1)	$6{,}3 \times 10^{-3}$ $8{,}9 \times 10^{-10}$
2-Metoxianilina (*o*-anisidina)	$C_6H_4(OCH_3)(\overset{+}{N}H_3)$	4,527	$2{,}97 \times 10^{-5}$
4-Metoxianilina (*p*-anisidina)	$CH_3O-C_6H_4-\overset{+}{N}H_3$	5,357	$4{,}40 \times 10^{-6}$
Morfolina (perhidro-1,4-oxazina)	$O(CH_2CH_2)_2NH_2^+$	8,492	$3{,}22 \times 10^{-9}$
1-Naftol	$C_{10}H_7OH$ (OH en posición 1)	9,34	$4{,}6 \times 10^{-10}$
2-Naftol	$C_{10}H_7OH$ (OH en posición 2)	9,51	$3{,}1 \times 10^{-10}$
Nitroetano	$CH_3CH_2NO_2$	8,57	$2{,}7 \times 10^{-9}$
2-Nitrofenol	$C_6H_4(NO_2)(OH)$ (orto)	7,21	$6{,}2 \times 10^{-8}$
3-Nitrofenol	$C_6H_4(NO_2)(OH)$ (meta)	8,39	$4{,}1 \times 10^{-9}$
4-Nitrofenol	$O_2N-C_6H_4-OH$	7,15	$7{,}1 \times 10^{-8}$
N-Nitrosofenilhidroxilamina (cupferrón)	$C_6H_5-N(NO)(OH)$	4,16 (μ = 0,1)	$6{,}9 \times 10^{-5}$
2-Oxopentanodioico (ácido α-cetoglutárico)	$HO_2CCH_2CH_2C(=O)CO_2H$	1,85 (μ = 0,5) 4,44 (μ = 0,5)	$1{,}41 \times 10^{-2}$ $3{,}6 \times 10^{-5}$
Peróxido de hidrógeno	HOOH	11,65	$2{,}2 \times 10^{-12}$

Nombre	Estructura	pK_a	K_a
Piperacina (perhidro-1,4-diazina)	$H_2\overset{+}{N}$(ciclo)$\overset{+}{N}H_2$	5,333 9,731	$4,65 \times 10^{-6}$ $1,86 \times 10^{-10}$
Piperidina	(ciclo)$\overset{+}{N}H_2$	11,123	$7,53 \times 10^{-12}$
Piridina (azina)	(anillo)NH^+	5,229	$5,90 \times 10^{-6}$
Piridoxal-5-fosfato	HO—P(=O)(HO)—OCH$_2$—(anillo piridinio con O=CH, OH, CH$_3$, $^+$NH)	1,4 (POH) (μ = 0,1) 3,44 (OH) (μ = 0,1) 6,01 (POH) (μ = 0,1) 8,45 (NH) (μ = 0,1)	0,04 $3,6 \times 10^{-4}$ $9,8 \times 10^{-7}$ $3,5 \times 10^{-9}$
Pirrolidina	(ciclo)NH_2^+	11,305	$4,95 \times 10^{-12}$
Prolina	(ciclo $\overset{+}{N}H_2$)—CO_2H	1,952 (CO_2H) 10,640 (NH_2)	$1,12 \times 10^{-2}$ $2,29 \times 10^{-11}$
Propilamina	$CH_3CH_2CH_2NH_3^+$	10,566	$2,72 \times 10^{-11}$
Serina	NH_3^+—$CHCH_2OH$—CO_2H	2,187 (CO_2H) 9,209 (NH_3)	$6,50 \times 10^{-3}$ $6,18 \times 10^{-10}$
Sulfuro de hidrógeno	H_2S	7,02 14,0†	$9,5 \times 10^{-8}$ $1,0 \times 10^{-14}$†
Tiocianato de hidrógeno	HSC≡N	0,9	0,13
Tirosina	NH_3^+—$CHCH_2$—(C$_6$H$_4$)—OH, CO_2H	2,17 (CO_2H) (μ = 0,1) 9,19 (NH_3) 10,47 (OH)	$6,8 \times 10^{-3}$ $6,5 \times 10^{-10}$ $3,4 \times 10^{-11}$
Treonina	NH_3^+—$CHCHOHCH_3$—CO_2H	2,088 (CO_2H) 9,100 (NH_3)	$8,17 \times 10^{-3}$ $7,94 \times 10^{-10}$
Trietanolamina	$(HOCH_2CH_2)_3NH^+$	7,762	$1,73 \times 10^{-8}$
Trietilamina	$(CH_3CH_2)_3NH^+$	10,715	$1,93 \times 10^{-11}$
1,2,3-Trihidroxibenceno (pirogalol)	(anillo bencénico con OH, OH, OH)	8,94 11,08 (14)	$1,15 \times 10^{-9}$ $8,3 \times 10^{-12}$ 10^{-14}

†D. J. Phillips y S. L. Phillips, «High Temperature Dissociation Constants of HS^- and the Standard Thermodynamic Values for S^{2-}», *J. Chem. Eng. Data,* **2000**, *45*, 981.

(Continúa)

Nombre	Estructura	pK_a	K_a
Trimetilamina	$(CH_3)_3NH^+$	9,800	$1{,}58 \times 10^{-10}$
Triptófano	NH_3^+–CHCH$_2$–(indol-3-il); CO$_2$H	2,35 (CO_2H) (μ = 0,1) 9,33 (NH_3) (μ = 0,1)	$4{,}5 \times 10^{-3}$ $4{,}7 \times 10^{-10}$
Tris(hidroximetil)aminometano (TRIS o THAM)	$(HOCH_2)_3CNH_3^+$	8,075	$8{,}41 \times 10^{-9}$
Valina	NH_3^+–CHCH$(CH_3)_2$; CO$_2$H	2,286 (CO_2H) 9,718 (NH_3)	$5{,}18 \times 10^{-3}$ $1{,}91 \times 10^{-10}$

Apéndice H

Potenciales estándar de reducción†

Reacción	**$E°$ (voltios)**	**$dE°/dT$ (mV/K)**
Aluminio		
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	−1,677	0,533
$AlCl^{2+} + 3e^- \rightleftharpoons Al(s) + Cl^-$	−1,802	
$AlF_6^{3-} + 3e^- \rightleftharpoons Al(s) + 6F^-$	−2,069	
$Al(OH)_4^- + 3e^- \rightleftharpoons Al(s) + 4OH^-$	−2,328	−1,13
Antimonio		
$SbO^+ + 2H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Sb(s) + H_2O$	0,208	
$Sb_2O_3(s) + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Sb(s) + 3H_2O$	0,147	−0,369
$Sb(s) + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons SbH_3(g)$	−0,510	−0,030
Arsénico		
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O$	0,575	−0,257
$H_3AsO_3 + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons As(s) + 3H_2O$	0,247 5	−0,505
$As(s) + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons AsH_3(g)$	−0,238	−0,029
Azufre		
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2,01	
$S_2O_6^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2SO_3$	0,57	
$4SO_2 + 4H^+ + 6e^- \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2H_2O$	0,539	−1,11
$SO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons S(s) + 2H_2O$	0,450	−0,652
$2H_2SO_3 + 2H^+ + 4e^- \rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + 3H_2O$	0,40	
$S(s) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S(g)$	0,174	0,224
$S(s) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S(aq)$	0,144	−0,21
$S_4O_6^{2-} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HS_2O_3^-$	0,10	−0,23
$5S(s) + 2e^- \rightleftharpoons S_5^{2-}$	−0,340	
$S(s) + 2e^- \rightleftharpoons S^{2-}$	−0,476	−0,925
$2S(s) + 2e^- \rightleftharpoons S_2^{2-}$	−0,50	−1,16
$2SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + 6OH^-$	−0,566	−1,06
$SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons S(s) + 6OH^-$	−0,659	−1,23
$SO_4^{2-} + 4H_2O + 6e^- \rightleftharpoons S(s) + 8OH^-$	−0,751	−1,288
$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + 2OH^-$	−0,936	−1,41
$2SO_3^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons S_2O_4^{2-} + 4OH^-$	−1,130	−0,85
$2SO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons S_2O_6^{2-} + 4OH^-$	−1,71	−1,00
Bario		
$Ba^{2+} + 2e^- + Hg \rightleftharpoons Ba(\textit{en Hg})$	−1,717	
$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba(s)$	−2,906	−0,401
Berilio		
$Be^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Be(s)$	−1,968	0,60
Bismuto		
$Bi^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Bi(s)$	0,308	0,18
$BiCl_4^- + 3e^- \rightleftharpoons Bi(s) + 4Cl^-$	0,16	
$BiOCl(s) + 2H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Bi(s) + H_2O + Cl^-$	0,160	

† Todas las especies son acuosas, si no se indica lo contrario. El estado de referencia de las amalgamas es una disolución infinitamente diluida del elemento en Hg. El coeficiente de temperatura, $dE°/dT$, nos permite calcular el potencial estándar, $E°(T)$, a la temperatura T: $E°(T) = E° + (dE°/dT)\Delta T$, donde ΔT es $T - 298{,}15$ K. Advertir que las unidades de $dE°/dT$ son mV/K. Si se conoce $E°$ de la reacción de la pila a la temperatura T, se puede hallar la constante de equilibrio, K, de la reacción utilizando la fórmula $K = 10^{nFE°/RT \ln 10}$, donde n es el número de electrones en cada una de las semirreacciones, F es la constante de Faraday y R la constante de los gases.

FUENTE: La fuente más autorizada es S. G. BRATSCH, *J. Phys. Chem. Ref. Data,* **1989**, *18*, 1. Otros datos se han tomado de L. G. SILLEN y A. E. MARTELL, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes* (London, The Chemical Society, Special Publications núm.17 y 25, 1964 y 1971); G. MILAZZO y S. CAROLI, *Tables of Standard Electrode Potentials* (New York, Wiley, 1978); T. MUSSINI, P. LONGHI y S. RONDININI, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 169. Otra fuente destacada es A. J. BARD, R. PARSONS y J. JORDAN, *Standard Potentials in Aqueous Solution* (New York, Marcel Dekker, 1985). Los potenciales de reducción de 1200 reacciones con radicales libres se encuentran en P. WARDMAN, *J. Phys. Chem. Ref. Data,* **1989**, *18*, 1637.

(Continúa)

Reacción	$E°$ (voltios)	$dE°/dT$ (mV/K)
Boro		
$2B(s) + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons B_2H_6(g)$	−0,150	−0,296
$B_4O_7^{2-} + 14H^+ + 12e^- \rightleftharpoons 4B(s) + 7H_2O$	−0,792	
$B(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons B(s) + 3H_2O$	−0,889	−0,492
Bromo		
$BrO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons BrO_3^- + H_2O$	1,745	−0,511
$HOBr + H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Br_2(l) + H_2O$	1,584	−0,75
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Br_2(l) + 3H_2O$	1,513	−0,419
$Br_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	1,098	−0,499
$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	1,078	−0,611
$Br_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3Br^-$	1,062	−0,512
$BrO^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Br^- + 2OH^-$	0,766	−0,94
$BrO_3^- + 3H_2O + 6e^- \rightleftharpoons Br^- + 6OH^-$	0,613	−1,287
Cadmio		
$Cd^{2+} + 2e^- + Hg \rightleftharpoons Cd(\textit{en Hg})$	−0,380	
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	−0,402	−0,029
$Cd(C_2O_4)(s) + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s) + C_2O_4^{2-}$	−0,522	
$Cd(C_2O_4)_2^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s) + 2C_2O_4^{2-}$	−0,572	
$Cd(NH_3)_4^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s) + 4NH_3$	−0,613	
$CdS(s) + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s) + S^{2-}$	−1,175	
Calcio		
$Ca(s) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons CaH_2(s)$	0,776	
$Ca^{2+} + 2e^- + Hg \rightleftharpoons Ca(\textit{en Hg})$	−2,003	
$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s)$	−2,868	−0,186
$Ca(acetato)^+ + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s) + acetato^-$	−2,891	
$CaSO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s) + SO_4^{2-}$	−2,936	
$Ca(malonato)(s) + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s) + malonato^{2-}$	−3,608	
Carbono		
$C_2H_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons C_2H_4(g)$	0,731	
$O{=}C_6H_4{=}O + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HO{-}C_6H_4{-}OH$	0,700	
$CH_3OH + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons CH_4(g) + H_2O$	0,583	−0,039
ácido deshidroascórbico + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ ácido ascórbico + H_2O	0,390	
$(CN)_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HCN(aq)$	0,373	
$H_2CO + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons CH_3OH$	0,237	−0,51
$C(s) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons CH_4(g)$	0,131 5	−0,209 2
$HCO_2H + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2CO + H_2O$	−0,029	−0,63
$CO_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons CO(g) + H_2O$	−0,103 8	−0,397 7
$CO_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HCO_2H$	−0,114	−0,94
$2CO_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4$	−0,432	−1,76
Cerio		
$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1,72	1,54
	1,70 1 F $HClO_4$	
	1,44 1 F H_2SO_4	
	1,61 1 F HNO_3	
	1,47 1 F HCl	
$Ce^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ce(s)$	−2,336	0,280
Cesio		
$Cs^+ + e^- + Hg \rightleftharpoons Cs(\textit{en Hg})$	−1,950	
$Cs^+ + e^- \rightleftharpoons Cs(s)$	−3,026	−1,172
Cinc		
$ZnOH^+ + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) + H_2O$	−0,497	0,03
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	−0,762	0,119
$Zn^{2+} + 2e^- + Hg \rightleftharpoons Zn(\textit{en Hg})$	−0,801	

Reacción	$E°$ (voltios)	$dE°/dT$ (mV/K)
$Zn(NH_3)_4^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) + 4NH_3$	−1,04	
$ZnCO_3(s) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) + CO_3^{2-}$	−1,06	
$Zn(OH)_3^- + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) + 3OH^-$	−1,183	
$Zn(OH)_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) + 4OH^-$	−1,199	
$Zn(OH)_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) + 2OH^-$	−1,249	−0,999
$ZnO(s) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) + 2OH^-$	−1,260	−1,160
$ZnS(s) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) + S^{2-}$	−1,405	
Circonio		
$Zr^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Zr(s)$	−1,45	0,67
$ZrO_2(s) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Zr(s) + 2H_2O$	−1,473	−0,344
Cloro		
$HClO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HOCl + H_2O$	1,674	0,55
$HClO + H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2(g) + H_2O$	1,630	−0,27
$ClO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2(g) + 3H_2O$	1,458	−0,347
$Cl_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,396	−0,72
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,360 4	−1,248
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons ClO_3^- + H_2O$	1,226	−0,416
$ClO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HClO_2 + H_2O$	1,157	−0,180
$ClO_3^- + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons ClO_2 + H_2O$	1,130	0,074
$ClO_2 + e^- \rightleftharpoons ClO_2^-$	1,068	−1,335
Cobalto		
$Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$	1,92 1,817 8 F H_2SO_4 1,850 4 F HNO_3	1,23
$Co(NH_3)_5(H_2O)^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co(NH_3)_5(H_2O)^{2+}$	0,37 1 F NH_4NO_3	
$Co(NH_3)_6^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{2+}$	0,1	
$CoOH^+ + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Co(s) + H_2O$	0,003	−0,04
$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co(s)$	−0,282	0,065
$Co(OH)_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Co(s) + 2OH^-$	−0,746	−1,02
Cobre		
$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	0,518	−0,754
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	0,339	0,011
$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	0,161	0,776
$CuCl(s) + e^- \rightleftharpoons Cu(s) + Cl^-$	0,137	
$Cu(IO_3)_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) + 2IO_3^-$	−0,079	
$Cu(\text{etilendiamina})_2^+ + e^- \rightleftharpoons Cu(s) + 2\ \text{etilendiamina}$	−0,119	
$CuI(s) + e^- \rightleftharpoons Cu(s) + I^-$	−0,185	
$Cu(EDTA)^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) + EDTA^{4-}$	−0,216	
$Cu(OH)_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) + 2OH^-$	−0,222	
$Cu(CN)_2^- + e^- \rightleftharpoons Cu(s) + 2CN^-$	−0,429	
$CuCN(s) + e^- \rightleftharpoons Cu(s) + CN^-$	−0,639	
Cromo		
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,36	−1,32
$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \rightleftharpoons Cr(OH)_3$ (s, hidratato) $+ 5OH^-$	−0,12	−1,62
$Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$	−0,42	1,4
$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr(s)$	−0,74	0,44
$Cr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cr(s)$	−0,89	−0,04
Disprosio		
$Dy^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Dy(s)$	−2,295	0,373
Erbio		
$Er^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Er(s)$	−2,331	0,388
Escandio		
$Sc^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Sc(s)$	−2,09	0,41

(Continúa)

Reacción	***E*° (voltios)**	***dE*°/*dT* (mV/K)**
Estaño		
$Sn(OH)_3^+ + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+} + 3H_2O$	0,142	
$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0,139 HCl 1 F	
$SnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2H_2O$	−0,094	−0,31
$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn(s)$	−0,141	−0,32
$SnF_6^{2-} + 4e^- \rightleftharpoons Sn(s) + 6F^-$	−0,25	
$Sn(OH)_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Sn(OH)_3^- + 3OH^-$	−0,93	
$Sn(s) + 4H_2O + 4e^- \rightleftharpoons SnH_4(g) + 4OH^-$	−1,316	−1,057
$SnO_2(s) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons SnO(s) + 2OH^-$	−0,961	−1,129
Estroncio		
$Sr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sr(s)$	−2,889	−0,237
Europio		
$Eu^{3+} + e^- \rightleftharpoons Eu^{2+}$	−0,35	1,53
$Eu^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Eu(s)$	−1,991	0,338
$Eu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Eu(s)$	−2,812	−0,26
Flúor		
$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	2,890	−1,870
$F_2O(g) + 2H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2F^- + H_2O$	2,168	−1,208
Fósforo		
$\frac{1}{4}P_4(s, blanco) + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons PH_3(g)$	−0,046	−0,093
$\frac{1}{4}P_4(s, rojo) + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons PH_3(g)$	−0,088	−0,030
$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3PO_3 + H_2O$	−0,30	−0,36
$H_3PO_4 + 5H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{4}P_4(s, blanco) + 4H_2O$	−0,402	−0,340
$H_3PO_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3PO_2 + H_2O$	−0,48	−0,37
$H_3PO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{4}P_4(s) + 2H_2O$	−0,51	
Gadolinio		
$Gd^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Gd(s)$	−2,279	0,315
Galio		
$Ga^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ga(s)$	−0,549	0,61
$GaOOH(s) + H_2O + 3e^- \rightleftharpoons Ga(s) + 3OH^-$	−1,320	−1,08
Germanio		
$Ge^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ge(s)$	0,1	
$H_4GeO_4 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Ge(s) + 4H_2O$	−0,039	−0,429
Hafnio		
$Hf^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Hf(s)$	−1,55	0,68
$HfO_2(s) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Hf(s) + 2H_2O$	−1,591	−0,355
Hidrógeno		
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0,000 0	0
$H_2O + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2(g) + OH^-$	−0,828 0	−0,836 0
Hierro		
$Fe(fenantrolina)_3^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe(fenantrolina)_3^{2+}$	1,147	
$Fe(bipiridilo)_3^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe(bipiridilo)_3^{2+}$	1,120	
$FeOH^{2+} + H^+ + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} + H_2O$	0,900	0,096
$FeO_4^{2-} + 3H_2O + 3e^- \rightleftharpoons FeOOH(s) + 5OH^-$	0,80	−1,59
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,771	1,175
	0,732 HCl 1 F	
	0,767 $HClO_4$ 1 F	
	0,746 HNO_3 1 F	
$FeOOH(s) + 3H^+ + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2H_2O$	0,74	−1,05
$ferricinio^+ + e^- \rightleftharpoons ferroceno$	0,400	
$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	0,356	
$Fe(glutamato)^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe(glutamato)^{2+}$	0,240	
$FeOH^+ + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s) + H_2O$	−0,16	0,07
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	−0,44	0,07
$FeCO_3(s) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s) + CO_3^{2-}$	−0,756	−1,293

Reacción	$E°$ (voltios)	$dE°/dT$ (mV/K)
Holmio		
$Ho^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ho(s)$	−2,33	0,371
Indio		
$In^{3+} + 3e^- + Hg \rightleftharpoons In(en\ Hg)$	−0,313	
$In^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons In(s)$	−0,338	0,42
$In^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons In^+$	−0,444	
$In(OH)_3(s) + 3e^- \rightleftharpoons In(s) + 3OH^-$	−0,99	−0,95
Iridio		
$IrCl_6^{2-} + e^- \rightleftharpoons IrCl_6^{3-}$	1,026 HCl 1 F	
$IrBr_6^{2-} + e^- \rightleftharpoons IrBr_6^{3-}$	0,947 NaBr 2 F	
$IrCl_6^{2-} + 4e^- \rightleftharpoons Ir(s) + 6Cl^-$	0,835	
$IrO_2(s) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Ir(s) + 2H_2O$	0,73	−0,36
$IrI_6^{2-} + e^- \rightleftharpoons IrI_6^{3-}$	0,485 KI 1 F	
Itrio		
$Y^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Y(s)$	−2,38	0,034
Lantano		
$La^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons La(s)$	−2,379	0,242
$La(succinato)^+ + 3e^- \rightleftharpoons La(s) + succinato^{2-}$	−2,601	
Litio		
$Li^+ + e^- + Hg \rightleftharpoons Li(en\ Hg)$	−2,195	
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li(s)$	−3,040	−0,514
Lutecio		
$Lu^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Lu(s)$	−2,28	0,412
Magnesio		
$Mg^{2+} + 2e^- + Hg \rightleftharpoons Mg(en\ Hg)$	−1,980	
$Mg(OH)^+ + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s) + H_2O$	−2,022	0,25
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$	−2,360	0,199
$Mg(C_2O_4)(s) + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s) + C_2O_4^{2-}$	−2,493	
$Mg(OH)_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s) + 2OH^-$	−2,690	−0,946
Manganeso		
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2H_2O$	1,692	−0,671
$Mn^{3+} + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$	1,56	1,8
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,507	−0,646
$Mn_2O_3(s) + 6H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 3H_2O$	1,485	−0,926
$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1,230	−0,609
$Mn(EDTA)^- + e^- \rightleftharpoons Mn(EDTA)^{2-}$	0,825	−1,10
$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	0,56	−2,05
$3Mn_2O_3(s) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2Mn_3O_4(s) + 2OH^-$	0,002	−1,256
$Mn_3O_4(s) + 4H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 3Mn(OH)_2(s) + 2OH^-$	−0,352	−1,61
$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn(s)$	−1,182	−1,129
$Mn(OH)_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Mn(s) + 2OH^-$	−1,565	−1,10
Mercurio		
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	0,908	0,095
$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l)$	0,852	−0,116
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l)$	0,796	−0,327
$Hg_2SO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + SO_4^{2-}$	0,614	
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$	{ 0,268 0,241 (electrodo de calomelanos saturado)	
$Hg(OH)_3^- + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l) + 3OH^-$	0,231	
$Hg(OH)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l) + 2OH^-$	0,206	−1,24
$Hg_2Br_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Br^-$	0,140	
$HgO(s, amarillo) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l) + 2OH^-$	0,098 3	−1,125
$HgO(s, rojo) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l) + 2OH^-$	0,097 7	−1,120 6
Molibdeno		
$MoO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons MoO_2(s) + 4OH^-$	−0,818	−1,69
$MoO_4^{2-} + 4H_2O + 6e^- \rightleftharpoons Mo(s) + 8OH^-$	−0,926	−1,36
$MoO_2(s) + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons Mo(s) + 4OH^-$	−0,980	−1,196

(Continúa)

Reacción	$E°$ (voltios)	$dE°/dT$ (mV/K)
Neodimio		
$Nd^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Nd(s)$	−2,323	0,282
Neptunio		
$NpO_3^+ + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons NpO_2^{2+} + H_2O$	2,04	
$NpO_2^{2+} + e^- \rightleftharpoons NpO_2^+$	1,236	0,058
$NpO_2^+ + 4H^+ + e^- \rightleftharpoons Np^{4+} + 2H_2O$	0,567	−3,30
$Np^{4+} + e^- \rightleftharpoons Np^{3+}$	0,157	1,53
$Np^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Np(s)$	−1,768	0,18
Niobio		
$\frac{1}{2}Nb_2O_5(s) + H^+ + e^- \rightleftharpoons NbO_2(s) + \frac{1}{2}H_2O$	−0,248	−0,460
$\frac{1}{2}Nb_2O_5(s) + 5H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Nb(s) + \frac{5}{2}H_2O$	−0,601	−0,381
$NbO_2(s) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons NbO(s) + H_2O$	−0,646	−0,347
$NbO_2(s) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Nb(s) + 2H_2O$	−0,690	−0,361
Níquel		
$NiOOH(s) + 3H^+ + e^- \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2H_2O$	2,05	−1,17
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	−0,236	0,146
$Ni(CN)_4^{2-} + e^- \rightleftharpoons Ni(CN)_3^{2-} + CN^-$	−0,401	
$Ni(OH)_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s) + 2OH^-$	−0,714	−1,02
Nitrógeno		
$HN_3 + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons N_2(g) + NH_4^+$	2,079	0,147
$N_2O(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons N_2(g) + H_2O$	1,769	−0,461
$2NO(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons N_2O(g) + H_2O$	1,587	−1,359
$NO^+ + e^- \rightleftharpoons NO(g)$	1,46	
$2NH_3OH^+ + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons N_2H_5^+ + 2H_2O$	1,40	−0,60
$NH_3OH^+ + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2O$	1,33	−0,44
$N_2H_5^+ + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2NH_4^+$	1,250	−0,28
$HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO(g) + H_2O$	0,984	0,649
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO(g) + 2H_2O$	0,955	0,028
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	0,940	−0,282
$NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}N_2O_4(g) + H_2O$	0,798	0,107
$N_2(g) + 8H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2NH_4^+$	0,274	−0,616
$N_2(g) + 5H^+ + 4e^- \rightleftharpoons N_2H_5^+$	−0,214	−0,78
$N_2(g) + 2H_2O + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2NH_3OH^+$	−1,83	−0,96
$\frac{3}{2}N_2(g) + H^+ + e^- \rightleftharpoons HN_3$	−3,334	−2,141
Oro		
$Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au(s)$	1,69	−1,1
$Au^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Au^+$	1,41	
$AuCl_2^- + e^- \rightleftharpoons Au(s) + 2Cl^-$	1,154	
$AuCl_4^- + 2e^- \rightleftharpoons AuCl_2^- + 2Cl^-$	0,926	
Osmio		
$OsO_4(s) + 8H^+ + 8e^- \rightleftharpoons Os(s) + 4H_2O$	0,834	−0,458
$OsCl_6^{2-} + e^- \rightleftharpoons OsCl_6^{3-}$	0,85 HCl 1 F	
Oxígeno		
$OH + H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2O$	2,56	−1,0
$O(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$	2,430 1	−1,148 4
$O_3(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O$	2,075	−0,489
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,763	−0,698
$HO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	1,44	−0,7
$\frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$	1,229 1	−0,845 6
$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	0,695	−0,993
$O_2(g) + H^+ + e^- \rightleftharpoons HO_2$	−0,05	−1,3
Paladio		
$Pd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pd(s)$	0,915	0,12
$PdO(s) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pd(s) + H_2O$	0,79	−0,33
$PdCl_6^{4-} + 2e^- \rightleftharpoons Pd(s) + 6Cl^-$	0,615	
$PdO_2(s) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons PdO(s) + 2OH^-$	0,64	−1,2

Reacción	$E°$ (voltios)	$dE°/dT$ (mV/K)
Plata		
	2,000 $HClO_4$ 4 F	
$Ag^{2+} + e^- \rightleftharpoons Ag^+$	1,989	0,99
	1,929 HNO_3 4 F	
$Ag^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Ag^+$	1,9	
$AgO(s) + H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Ag_2O(s) + \frac{1}{2}H_2O$	1,40	
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	0,799 3	−0,989
$Ag_2C_2O_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) + C_2O_4^{2-}$	0,465	
$AgN_3(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + N_3^-$	0,293	
$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$	0,222	
	0,197 KCl saturado	
$AgBr(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Br^-$	0,071	
$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2S_2O_3^{2-}$	0,017	
$AgI(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + I^-$	−0,152	
$Ag_2S(s) + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) + SH^-$	−0,272	
Platino		
$Pt^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pt(s)$	1,18	−0,05
$PtO_2(s) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Pt(s) + 2H_2O$	0,92	−0,36
$PtCl_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Pt(s) + 4Cl^-$	0,755	
$PtCl_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$	0,68	
Plomo		
$Pb^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+}$	1,69 HNO_3 1 F	
$PbO_2(s) + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4(s) + 2H_2O$	1,685	
$PbO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1,458	−0,253
$3PbO_2(s) + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons Pb_3O_4(s) + 4OH^-$	0,269	−1,136
$Pb_3O_4(s) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 3PbO(s, rojo) + 2OH^-$	0,224	−1,211
$Pb_3O_4(s) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 3PbO(s, amarillo) + 2OH^-$	0,207	−1,177
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$	−0,126	−0,395
$PbF_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + 2F^-$	−0,350	
$PbSO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + SO_4^{2-}$	−0,355	
Plutonio		
$PuO_2^+ + e^- \rightleftharpoons PuO_2(s)$	1,585	0,39
$PuO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pu^{4+} + 2H_2O$	1,000	−1,615 1
$Pu^{4+} + e^- \rightleftharpoons Pu^{3+}$	1,006	1,441
$PuO_2^{2+} + e^- \rightleftharpoons PuO_2^+$	0,966	0,03
$PuO_2(s) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Pu(s) + 2H_2O$	−1,369	−0,38
$Pu^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Pu(s)$	−1,978	0,23
Potasio		
$K^+ + e^- + Hg \rightleftharpoons K(\textit{en Hg})$	−1,975	
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K(s)$	−2,936	−1,074
Praseodimio		
$Pr^{4+} + e^- \rightleftharpoons Pr^{3+}$	3,2	1,4
$Pr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Pr(s)$	−2,353	0,291
Promecio		
$Pm^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Pm(s)$	−2,30	0,29
Radio		
$Ra^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ra(s)$	−2,80	−0,44
Renio		
$ReO_4^- + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons ReO_3(s) + H_2O$	0,72	−1,17
$ReO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons ReO_2(s) + 2H_2O$	0,510	−0,70
Rodio		
$Rh^{6+} + 3e^- \rightleftharpoons Rh^{3+}$	1,48 $HClO_4$ 1 F	
$Rh^{4+} + e^- \rightleftharpoons Rh^{3+}$	1,44 H_2SO_4 3 F	
$RhCl_6^{2-} + e^- \rightleftharpoons RhCl_6^{3-}$	1,2	
$Rh^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Rh(s)$	0,76	0,4

(Continúa)

Reacción	$E°$ (voltios)	$dE°/dT$ (mV/K)
$2Rh^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Rh_2^{4+}$	0,7	
$RhCl_6^{3-} + 3e^- \rightleftharpoons Rh(s) + 6Cl^-$	0,44	
Rubidio		
$Rb^+ + e^- + Hg \rightleftharpoons Rb(en\ Hg)$	−1,970	
$Rb^+ + e^- \rightleftharpoons Rb(s)$	−2,943	−1,140
Rutenio		
$RuO_4^- + 6H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Ru(OH)_2^{2+} + 2H_2O$	1,53	
$Ru(bipiridilo)_3^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ru(bipiridilo)_3^{2+}$	1,29	
$RuO_4(s) + 8H^+ + 8e^- \rightleftharpoons Ru(s) + 4H_2O$	1,032	−0,467
$Ru^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ru(s)$	0,8	
$Ru^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ru(s)$	0,60	
$Ru^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ru^{2+}$	0,24	
$Ru(NH_3)_6^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ru(NH_3)_6^{2+}$	0,214	
Samario		
$Sm^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Sm(s)$	−2,304	0,279
$Sm^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sm(s)$	−2,68	−0,28
Selenio		
$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SeO_3 + H_2O$	1,150	0,483
$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Se(s) + 3H_2O$	0,739	−0,562
$Se(s) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2Se(g)$	−0,082	0,238
$Se(s) + 2e^- \rightleftharpoons Se^{2-}$	−0,67	−1,2
Silicio		
$Si(s) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons SiH_4(g)$	−0,147	−0,196
$SiO_2(s, cuarzo) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Si(s) + 2H_2O$	−0,990	−0,374
$SiF_6^{2-} + 4e^- \rightleftharpoons Si(s) + 6F^-$	−1,24	
Sodio		
$Na^+ + e^- + Hg \rightleftharpoons Na(en\ Hg)$	−1,959	
$Na^+ + \frac{1}{2}H_2(g) + e^- \rightleftharpoons NaH(s)$	−2,367	−1,550
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	−2,714 3	−0,757
Talio		
$Tl^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Tl^+$	1,280	0,97
	0,77 HCl 1 F	
	1,22 H_2SO_4 1 F	
	1,23 HNO_3 1 F	
	1,26 $HClO_4$ 1 F	
$Tl^+ + e^- + Hg \rightleftharpoons Tl(en\ Hg)$	−0,294	
$Tl^+ + e^- \rightleftharpoons Tl(s)$	−0,336	−1,312
$TlCl(s) + e^- \rightleftharpoons Tl(s) + Cl^-$	−0,557	
Tántalo		
$Ta_2O_5(s) + 10H^+ + 10e^- \rightleftharpoons 2Ta(s) + 5H_2O$	−0,752	−0,377
Tecnecio		
$TcO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons TcO_2(s) + 4OH^-$	−0,366	−1,82
$TcO_4^- + 4H_2O + 7e^- \rightleftharpoons Tc(s) + 8OH^-$	−0,474	−1,46
Teluro		
$TeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons Te(s) + 6OH^-$	−0,47	−1,39
$2Te(s) + 2e^- \rightleftharpoons Te_2^{2-}$	−0,84	
$Te(s) + 2e^- \rightleftharpoons Te^{2-}$	−0,90	−1,0
Terbio		
$Tb^{4+} + e^- \rightleftharpoons Tb^{3+}$	3,1	1,5
$Tb^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Tb(s)$	−2,28	0,350

Reacción	***E*° (voltios)**		***dE*°/*dT* (mV/K)**
Titanio			
$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$	0,1		−0,6
$Ti^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{2+}$	−0,9		1,5
$TiO_2(s) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Ti(s) + 2H_2O$	−1,076		0,365
$TiF_6^{2-} + 4e^- \rightleftharpoons Ti(s) + 6F^-$	−1,191		
$Ti^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ti(s)$	−1,60		−0,16
Torio			
$Th^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Th(s)$	−1,826		0,557
Tulio			
$Tm^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Tm(s)$	−2,319		0,394
Uranio			
$UO_2^+ + 4H^+ + e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$	0,39		−3,4
$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$	0,273		−1,582
$UO_2^{2+} + e^- \rightleftharpoons UO_2^+$	0,16		0,2
$U^{4+} + e^- \rightleftharpoons U^{3+}$	−0,577		1,61
$U^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons U(s)$	−1,642		0,16
Vanadio			
$VO_2^+ + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O$	1,001		−0,901
$VO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$	0,337		−1,6
$V^{3+} + e^- \rightleftharpoons V^{2+}$	−0,255		1,5
$V^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons V(s)$	−1,125		−0,11
Wolframio			
$W(CN)_8^{3-} + e^- \rightleftharpoons W(CN)_8^{4-}$	0,457		
$W^{6+} + e^- \rightleftharpoons W^{5+}$	0,26	HCl 12 F	
$WO_3(s) + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons W(s) + 3H_2O$	−0,091		−0,389
$W^{5+} + e^- \rightleftharpoons W^{4+}$	−0,3	HCl 12 F	
$WO_2(s) + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons W(s) + 4OH^-$	−0,982		−1,197
$WO_4^{2-} + 4H_2O + 6e^- \rightleftharpoons W(s) + 8OH^-$	−1,060		−1,36
Xenón			
$H_4XeO_6 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons XeO_3 + 3H_2O$	2,38		0,0
$XeF_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Xe(g) + 2HF$	2,2		
$XeO_3 + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Xe(g) + 3H_2O$	2,1		−0,34
Yodo			
$IO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^- + H_2O$	1,589		−0,85
$H_5IO_6 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HIO_3 + 3H_2O$	1,567		−0,12
$HOI + H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2(s) + H_2O$	1,430		−0,339
$ICl_3(s) + 3e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2(s) + 3Cl^-$	1,28		
$ICl(s) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2(s) + Cl^-$	1,22		
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2(s) + 3H_2O$	1,210		−0,367
$IO_3^- + 5H^+ + 4e^- \rightleftharpoons HOI + 2H_2O$	1,154		−0,374
$I_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	0,620		−0,234
$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	0,535		−0,125
$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$	0,535		−0,186
$IO_3^- + 3H_2O + 6e^- \rightleftharpoons I^- + 6OH^-$	0,269		−1,163
Yterbio			
$Yb^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Yb(s)$	−2,19		0,363
$Yb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Yb(s)$	−2,76		−0,16

Apéndice I

Constantes de formación†

Iones reactivos	log β_1	log β_2	log β_3	log β_4	log β_5	log β_6	Temperatura (°C)	Fuerza iónica (μ, M)
Acetato, $CH_3CO_2^-$								
Ag^+	0,73	0,64					25	0
Ca^{2+}	1,24						25	0
Cd^{2+}	1,93	3,15					25	0
Cu^{2+}	2,23	3,63					25	0
Fe^{2+}	1,82						25	0,5
Fe^{3+}	3,38	7,1	9,7				20	0,1
Mg^{2+}	1,25						25	0
Mn^{2+}	1,40						25	0
Na^+	−0,18						25	0
Ni^{2+}	1,43						25	0
Zn^{2+}	1,28	2,09					20	0,1
Amoniaco, NH_3								
Ag^+	3,31	7,23					25	0
Cd^{2+}	2,51	4,47	5,77	6,56			30	0
Co^{2+}	1,99	3,50	4,43	5,07	5,13	4,39	30	0
Cu^{2+}	3,99	7,33	10,06	12,03			30	0
Hg^{2+}	8,8	17,5	18,50	19,28			22	2
Ni^{2+}	2,67	4,79	6,40	7,47	8,10	8,01	30	0
Zn^{2+}	2,18	4,43	6,74	8,70			30	0
Cianuro, CN^-								
Ag^+		20	21				20	0
Cd^{2+}	5,18	9,60	13,92	17,11			25	?
Cu^+		24	28,6	30,3			25	0
Ni^{2+}				30			25	0
Tl^{3+}	13,21	26,50	35,17	42,61			25	4
Zn^{2+}		11,07	16,05	19,62			25	0
Etilendiamina (1,2-diaminoetano), $H_2NCH_2CH_2NH_2$								
Ag^+	4,70	7,70	9,7				20	0,1
Cd^{2+}	5,69	10,36	12,80				25	0,5
Cu^{2+}	10,66	19,99					20	0
Hg^{2+}	14,3	23,3	23,2				25	0,1
Ni^{2+}	7,52	13,84	18,33				20	0
Zn^{2+}	5,77	10,83	14,11				20	0
Hidróxido, OH^-								
Ag^+	2,0	3,99					25	0
Al^{3+}	9,00	17,9	25,2	33,3			25	0
	log β_{22} = 20,3	log β_{43} = 42,1						
Ba^{2+}	0,64						25	0
Bi^{3+}	12,9		33,0	34,8			25	0
	log β_{126} = 165,3 (μ = 1)							
Be^{2+}	8,6	14,4	18,8	18,6			25	0
	log β_{12} = 10,82 (μ = 0,1)		log β_{33} = 32,54 (μ = 0,1)		log β_{65} = 66,24 (μ = 3)		log β_{86} = 85 (μ = 0)	
Ca^{2+}	1,30						25	0

† La constante global (acumulativa) β_n, es la constante de equilibrio de la reacción $M + nL \rightleftharpoons ML_n$: $\beta_n = [ML_n]/([M][L]^n)$. La constante global está relacionada con las constantes escalonadas mediante la relación $\beta_n = K_1K_2 \ldots K_n$ (recuadro 6.2). β_{nm} es la constante de formación acumulativa de la reacción $mM + nL \rightleftharpoons M_mL_n$: $\beta_{nm} = [M_mL_n]/([M]^m[L]^n)$. El subíndice n se refiere al ligando, y el subíndice m, al metal. Los datos se han tomado de L. G. Sillén y A. E. Martell, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes* (London, The Chemical Society, Special Publications núm. 17 y 25, 1964 y 1971) y R. M. Smith, A. E. Martell y R. J. Motekaitis, *NIST Critical Stability Constants of Metal Complexes Database 46* (Gaithersburg, MD: National Institute of Standards & Technology, 1995).

Iones reactivos	log β_1	log β_2	log β_3	log β_4	log β_5	log β_6	Temperatura (°C)	Fuerza iónica (μ, M)
Cd^{2+}	3,9	7,7	10,3 ($\mu = 3$)	12,0 ($\mu = 3$)			25	0
	log $\beta_{12} = 4{,}6$ log $\beta_{44} = 23{,}2$							
Cr^{2+}	8,5						25	1
Co^{2+}	4,3	9,2	10,5	9,7			25	0
	log $\beta_{12} = 3$ log $\beta_{44} = 25{,}5$							
Co^{3+}	13,52						25	3
Cr^{3+}	10,34	17,3 ($\mu = 0{,}1$)					25	0
	log $\beta_{22} = 24{,}0$ ($\mu = 1$) log $\beta_{43} = 37{,}0$ ($\mu = 1$) log $\beta_{44} = 50{,}7$ ($\mu = 2$)							
Cu^{2+}	6,5	11,8	14,5 ($\mu = 1$)	15,6 ($\mu = 1$)			25	0
	log $\beta_{12} = 8{,}2$ ($\mu = 3$) log $\beta_{22} = 17{,}4$ log $\beta_{43} = 35{,}2$							
Fe^{2+}	4,6	7,5	13	10			25	0
Fe^{3+}	11,81	23,4		34,4			25	0
	log $\beta_{22} = 25{,}14$ log $\beta_{43} = 49{,}7$							
Ga^{3+}	11,4	22,1	31,7	39,4			25	0
Hg_2^{2+}	8,7						25	0,5
	log $\beta_{12} = 11{,}5$ ($\mu = 3$) log $\beta_{45} = 48{,}24$ ($\mu = 3$)							
Hg^{2+}	10,60	21,8	20,9				25	0
	log $\beta_{12} = 10{,}7$ log $\beta_{33} = 35{,}6$							
In^{3+}	10,1	20,2	29,5	33,8			25	0
	log $\beta_{22} = 23{,}2$ ($\mu = 3$) log $\beta_{44} = 47{,}8$ ($\mu = 0{,}1$) log $\beta_{64} = 43{,}1$ ($\mu = 0{,}1$)							
La^{3+}	5,5						25	0
	log $\beta_{22} = 10{,}7$ ($\mu = 3$) log $\beta_{95} = 38{,}4$							
Li^{+}	0,36						25	0
Mg^{2+}	2,6	−0,3 ($\mu = 3$)					25	0
	log $\beta_{44} = 18{,}1$ ($\mu = 3$)							
Mn^{2+}	3,4			7,7			25	0
	log $\beta_{12} = 6{,}8$ log $\beta_{32} = 18{,}1$							
Na^{+}	0,1						25	0
Ni^{2+}	4,1	9	12				25	0
	log $\beta_{12} = 4{,}7$ ($\mu = 1$) log $\beta_{44} = 28{,}3$							
Pb^{2+}	6,4	10,9	13,9				25	0
	log $\beta_{12} = 7{,}6$ log $\beta_{43} = 32{,}1$ log $\beta_{44} = 36{,}0$ log $\beta_{86} = 68{,}4$							
Pd^{2+}	13,0	25,8					25	0
Sc^{3+}	9,7	18,3	25,9	30			25	0
	log $\beta_{22} = 22{,}0$ log $\beta_{53} = 53{,}8$							
Sn^{2+}	10,6	20,9	25,4				25	0
	log $\beta_{22} = 23{,}2$ log $\beta_{43} = 49{,}1$							
Sr^{2+}	0,82						25	0
Ti^{3+}	12,7						25	0
	log $\beta_{22} = 24{,}6$ ($\mu = 1$)							
Tl^{+}	0,79	−0,8 ($\mu = 3$)					25	0
Tl^{3+}	13,4	26,6	38,7	41,0			25	0
VO^{2+}	8,3						25	0
	log $\beta_{22} = 21{,}3$							
Zn^{2+}	5,0	10,2	13,9	15,5			25	0
	log $\beta_{12} = 5{,}5$ ($\mu = 3$) log $\beta_{44} = 27{,}9$ ($\mu = 3$)							
Zr^{4+}	14,3				54,0		25	0
	log $\beta_{43} = 55{,}4$ log $\beta_{84} = 106{,}0$							

(Continúa)

Iones reactivos	log β_1	log β_2	log β_3	log β_4	log β_5	log β_6	Temperatura (°C)	Fuerza iónica (μ, M)
Nitrilotriacético, $N(CH_2CO_2^-)_3$								
Ag^+	5,16						20	0,1
Al^{3+}	9,5						20	0,1
Ba^{2+}	4,83						20	0,1
Ca^{2+}	6,46						20	0,1
Cd^{2+}	10,0	14,6					20	0,1
Co^{2+}	10,0	13,9					20	0,1
Cu^{2+}	11,5	14,8					20	0,1
Fe^{3+}	15,91	24,61					20	0,1
Ga^{3+}	13,6	21,8					20	0,1
In^{3+}	16,9						20	0,1
Mg^{2+}	5,46						20	0,1
Mn^{2+}	7,4						20	0,1
Ni^{2+}	11,54						20	0,1
Pb^{2+}	11,47						20	0,1
Tl^+	4,75						20	0,1
Zn^{2+}	10,44						20	0,1
Oxalato, $^-O_2CCO_2^-$								
Al^{3+}			15,60				20	0,1
Ba^{2+}	2,31						18	0
Ca^{2+}	1,66	2,69					25	1
Cd^{2+}	3,71						20	0,1
Co^{2+}	4,69	7,15					25	0
Cu^{2+}	6,23	10,27					25	0
Fe^{3+}	7,54	14,59	20,00				?	0,5
Ni^{2+}	5,16	6,5					25	0
Zn^{2+}	4,85	7,6					25	0
1,10-Fenantrolina								
Ag^+	5,02	12,07					25	0,1
Ca^{2+}	0,7						20	0,1
Cd^{2+}	5,17	10,00	14,25				25	0,1
Co^{2+}	7,02	13,72	20,10				25	0,1
Cu^{2+}	8,82	15,39	20,41				25	0,1
Fe^{2+}	5,86	11,11	21,14				25	0,1
Fe^{3+}			14,10				25	0,1
Hg^{2+}		19,65	23,4				20	0,1
Mn^{2+}	4,50	8,65	12,70				25	0,1
Ni^{2+}	8,0	16,0	23,9				25	0,1
Zn^{2+}	6,30	11,95	17,05				25	0,1

Logaritmo de las constantes de formación de la reacción $M(aq) + L(aq) \rightleftharpoons ML(aq)$†

Apéndice J

M	L: F^-	Cl^-	Br^-	I^-	NO_3^-	ClO_4^-	IO_3^-	SCN^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}
Li^+	0,23	—	—	—	—	—	—	—	0,64	—
Na^+	−0,2	−0,5	—	—	−0,55	−0,7	−0,4	—	0,72	1,27
K^+	−1,2[a]	−0,5	—	−0,4	−0,19	−0,03	−0,27	—	0,85	—
Rb^+	—	−0,4	—	0,04	−0,08	0,15	−0,19	—	0,60	—
Cs^+	—	−0,2	0,03	−0,03	−0,02	0,23	−0,11	—	0,3	—
$(CH_3)_4N^+$	—	0,04	0,16	0,31	—	0,27	—	—	—	—
Mg^{2+}	2,05	0,6	−1,4[d]	—	—	—	0,72	−0,9[d]	2,23	2,92
Ca^{2+}	0,63	0,2[b]	—	—	0,5	—	0,89	—	2,30	3,20
Sr^{2+}	0,14	−0,22[a]	—	—	0,6	—	1,00	—	2,2	2,81
Ba^{2+}	−0,20	−0,44[a]	—	—	0,7	—	1,10	—	2,2	2,71
Zn^{2+}	1,3	0,4	−0,07	−1,5[d]	0,4	—	—	1,33	2,34	4,76
Cd^{2+}	1,2	1,98	2,15	2,28	0,5	—	0,51[a]	1,98	2,46	3,49[b]
Sn^{2+}	—	1,64	1,16	0,70[e]	0,44[a]	—	—	0,83[a]	—	—
Y^{3+}	4,81	−0,1[a]	−0,15[a]	—	—	—	—	−0,07[f]	3,47	8,2
La^{3+}	3,60	−0,1[a]	—	—	0,1[a]	—	—	0,12[a]	3,64	5,6[d]
In^{3+}	4,65	2,32[c]	2,01[c]	1,64[c]	0,18	—	—	3,15	1,85[a]	—

† Si no se indica lo contrario, los valores están referidos a 25 °C y $\mu = 0$. De R. M. Smith, A. E. Martell y R. J. Motekaitis, *NIST Critical Stability Constants of Metal Complexes Database 46* (Gaithersburg, MD: National Institute of Standards & Technology, 1995).

a. $\mu = 1$ M; b. $\mu = 0{,}1$ M; c. $\mu = 0{,}7$ M; d. $\mu = 3$ M; e. $\mu = 4$ M; f. $\mu = 0{,}5$ M.

Soluciones a los ejercicios

Capítulo 1

1.A. *a)* $\dfrac{(25{,}00 \text{ mL})(0{,}791\,4 \text{ g/mL})/(32{,}042 \text{ g/mol})}{0{,}500\,0 \text{ L}} = 1{,}235 \text{ M}$

b) 500,0 mL de disolución pesan (1,454 g/mL) × (500,0 mL) = 727,0 g, y contienen 25,00 mL (= 19,78 g) de metanol. La masa de cloroformo en 500 mL debe ser 727,0 − 19,78 = 707,2 g. La molalidad del metanol es

$$\text{molalidad} = \frac{\text{moles de metanol}}{\text{kg de cloroformo}} = \frac{(19{,}78 \text{ g})/(32{,}042 \text{ g/mol})}{0{,}707\,2 \text{ kg}} = 0{,}872\,9\ m$$

1.B. *a)* $\left(\dfrac{48{,}0 \text{ g HBr}}{100{,}0 \text{ g disolución}}\right)\left(1{,}50\,\dfrac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}}\right) = \dfrac{0{,}720 \text{ g HBr}}{\text{mL disolución}} = \dfrac{720 \text{ g HBr}}{\text{L disolución}} = 8{,}90 \text{ M}$

b) $\dfrac{36{,}0 \text{ g HBr}}{0{,}480 \text{ g HBr/g disolución}} = 75{,}0 \text{ g de disolución}$

c) 233 mmoles = 0,233 moles

$\dfrac{0{,}233 \text{ moles}}{8{,}90 \text{ mol/L}} = 0{,}026\,2 \text{ L} = 26{,}2 \text{ mL}$

d) $M_{conc} \cdot V_{conc} = M_{dil} \cdot V_{dil}$

$(8{,}90 \text{ M}) \cdot (x \text{ mL}) = (0{,}160 \text{ M}) \cdot (250 \text{ mL}) \Rightarrow x = 4{,}49 \text{ mL}$

1.C. Cada mol de $Ca(NO_3)_2$ (MF 164,088) contiene 2 moles de NO_3^- (MF 62,005) y por tanto la fracción de masa que es nitrato es

$$\left(\frac{2 \text{ mol } NO_3^-}{\text{mol } Ca(NO_3)_2}\right)\left(\frac{62{,}005 \text{ g } NO_3^-/\text{mol } NO_3^-}{164{,}088 \text{ g } Ca(NO_3)_2/\text{mol } Ca(NO_3)_2}\right) = 0{,}755\,7\,\frac{\text{g } NO_3^-}{\text{g } Ca(NO_3)_2}$$

Si la concentración de $Ca(NO_3)_2$ disuelto es 12,6 ppm, la concentración del NO_3^- disuelto es (0,755 7)(12,6 ppm) = 9,52 ppm.

Capítulo 2

2.A. *a)* A 15 °C, la densidad del agua es 0,999 102 6 g/mL

$$m = \frac{(5{,}397\,4 \text{ g})\left(1 - \dfrac{0{,}001\,2 \text{ g/mL}}{8{,}0 \text{ g/mL}}\right)}{\left(1 - \dfrac{0{,}001\,2 \text{ g/mL}}{0{,}999\,102\,6 \text{ g/mL}}\right)} = 5{,}403\,1 \text{ g}$$

b) A 25 °C, la densidad del agua es 0,997 047 9 g/mL y m = 5,403 1 g.

2.B. Usar la ecuación 2.1 con m' = 0,296 1 g, d_a = 0,001 2 g/mL, d_w = 8,0 g/mL, y d = 5,24 g/mL ⇒ m =0,296 1 g.

2.C. $\dfrac{c'}{d'} = \dfrac{c}{d}$

Se supone que las primas se refieren a 16 °C:

$$\Rightarrow \frac{c' \text{ a } 16\text{ °C}}{0{,}998\,946\,0 \text{ g/mL}} = \frac{0{,}051\,38 \text{ M}}{0{,}997\,299\,5 \text{ g/mL}}$$

$$\Rightarrow c' \text{ a } 16° = 0{,}051\,46 \text{ M}$$

2.D. La columna 3 de la tabla 2.6 nos indica que el agua ocupa 1,003 3 mL/g a 22 °C. Por consiguiente, (15,569 g) × (1,003 3 mL/g) = 15,620 mL.

Capítulo 3

3.A. *a)* [12,41 (±0,09) ÷ 4,16 (±0,01)] × 7,068 2 (±0,000 4)

$= \dfrac{12{,}41\ (\pm 0{,}725\%) \times 7{,}068\,2\ (\pm 0{,}005\,7\%)}{4{,}16\ (\pm 0{,}240\%)}$

= 21,086 (±0,764%) (porque $\sqrt{0{,}725^2 + 0{,}005\,7^2 + 0{,}240^2} = 0{,}764$)

= $21{,}0_9\ (\pm 0{,}1_6)$ ó 21,1 (±0,2);

Incertidumbre relativa $= \dfrac{0{,}1_6}{21{,}0_9} \times 100 = 0{,}8\%$

b) [3,26 (±0,10) × 8,47 (±0,05)] − 0,18 (±0,06)

= [3,26 (±3,07%) × 8,47 (±0,59%)] − 0,18 (±0,06)

= [27,612 (±3,13%)] − 0,18 (±0,06)

= [27,612 (±0,864)] − 0,18 (±0,06)

= $27{,}4_3\ (\pm 0{,}8_7)$ ó 27,4 (±0,9); incertidumbre relativa = $3{,}_2\%$

c) $6{,}843\ (\pm 0{,}008) \times 10^4 \div \underbrace{[2{,}09\ (\pm 0{,}04) - 1{,}63\ (\pm 0{,}01)]}_{\text{combina incertidumbres relativas}}$

$= \underbrace{6{,}843\ (\pm 0{,}008) \times 10^4 \div [0{,}46\ (\pm 0{,}041\,2)]}_{\text{combina incertidumbres relativas}}$

= 6,843 (±0,117%) × 10^4 ÷ [0,46 (±8,96%)] = 1,49 (±8,96%) × 10^5

= $1{,}4_9\ (\pm 0{,}1_3) \times 10^5$; incertidumbre relativa = $9{,}_0\%$

d) $\%e_y = \frac{1}{2}\%e_x = \frac{1}{2}\left(\dfrac{0{,}08}{3{,}24} \times 100\right) = 1{,}235\%$

$(3{,}24 \pm 0{,}08)^{1/2} = 1{,}80 \pm 1{,}235\%$

$= 1{,}80 \pm 0{,}02_2\ (\pm 1{,}_2\%)$

e) $\%e_y = 4\%e_x = 4\left(\dfrac{0{,}08}{3{,}24} \times 100\right) = 9{,}877\%$

$(3{,}24 \pm 0{,}08)^4 = 110{,}20 \pm 9{,}877\%$

$= 1{,}1_0\ (\pm 0{,}1_1) \times 10^2\ (\pm 9{,}_9\%)$

f) $e_y = 0{,}434\,29\dfrac{e_x}{x} = 0{,}434\,29\left(\dfrac{0{,}08}{3{,}24}\right) = 0{,}010\,7$

log (3,24 ± 0,08) = 0,510 5 ± 0,010 7

$= 0{,}51 \pm 0{,}01\ (\pm 2{,}_1\%)$

g) $\dfrac{e_y}{y} = 2{,}302\,6\ e_x = 2{,}302\,6\ (0{,}08) = 0{,}184$

$10^{3{,}24 \pm 0{,}08} = 1{,}74 \times 10^3 \pm 18{,}4\%$

$= 1{,}7_4\ (\pm 0{,}3_2) \times 10^3\ (\pm 18\%)$

3.B. ***a***) 2,000 L de 0,169 M NaOH (MF = 39,997) requiere 0,338 mol = 13,52 g NaOH

$$\frac{13{,}52 \text{ g NaOH}}{0{,}534 \text{ g NaOH/g disolución}} = 25{,}32 \text{ de disolución}$$

$$\frac{25{,}32 \text{ g disolución}}{1{,}52 \text{ g solució/mL disolución}} = 16{,}6_6 \text{ mL}$$

b) Molaridad =

$$\frac{[16{,}66\ (\pm 0{,}10)\ \text{mL}]\left[1{,}52\ (\pm 0{,}01)\ \frac{\text{g disolución}}{\text{mL}}\right] \times \left[0{,}534\ (\pm 0{,}004)\ \frac{\text{g NaOH}}{\text{g disolución}}\right]}{\left(39{,}997\ 1\ \frac{\text{g NaOH}}{\text{mol}}\right)(2{,}000\ \text{L})}$$

Dado que los errores relativos de la masa formal y del volumen final son despreciables (≈ 0), podemos escribir error relativo de la molaridad

$$\text{error relativo de la molaridad} = \sqrt{\left(\frac{0{,}10}{16{,}66}\right)^2 + \left(\frac{0{,}01}{1{,}52}\right)^2 + \left(\frac{0{,}004}{0{,}534}\right)^2}$$
$$= 1{,}16\%$$
$$\text{Molaridad} = 0{,}169\ (\pm 0{,}002)$$

3.C. 0,050 0 (±2%) mol =

$$\frac{[4{,}18\ (\pm x)\ \text{mL}]\left[1{,}18\ (\pm 0{,}01)\ \frac{\text{g disolución}}{\text{mL}}\right] \times \left[0{,}370\ (\pm 0{,}005)\ \frac{\text{g HCl}}{\text{g disolución}}\right]}{36{,}461\ \frac{\text{g HCl}}{\text{mol}}}$$

Análisis del error:

$$(0{,}02)^2 = \left(\frac{x}{4{,}18}\right)^2 + \left(\frac{0{,}01}{1{,}18}\right)^2 + \left(\frac{0{,}005}{0{,}370}\right)^2$$
$$x = 0{,}05 \text{ mL}$$

Capítulo 4

4.A. Media $= \frac{1}{5}(116{,}0 + 97{,}9 + 114{,}2 + 106{,}8 + 108{,}3)$ $= 108{,}6_4$

Desviación estándar

$$= \sqrt{\frac{(116{,}0 - 108{,}6_4)^2 + \cdots + (108{,}3 - 108{,}6_4)^2}{5 - 1}}$$
$$= 7{,}1_4$$

Intervalo de confianza del 90%

$$= 108{,}6_4 \pm \frac{(2{,}132)(7{,}1_4)}{\sqrt{5}} = 108{,}6_4 \pm 6{,}8_1$$

$$Q_{\text{calculada}} = \frac{106{,}8 - 97{,}9}{116{,}0 - 97{,}9} = 0{,}49 < Q_{\text{tabulada}}\ (= 0{,}64)$$

Por lo tanto, se debe dar como solución 97,9.

4.B.

	A	B	C	D
1	Cálculo de la desviación estándar			
2				
3		Datos = x	x=media	(x-media)^2
4		17,4	-0,44	0,1936
5		18,1	0,26	0,0676
6		18,2	0,36	0,1296
7		17,9	0,06	0,0036
8		17,6	-0,24	0,0576
9	suma =	89,2		0,452
10	media =	17,84		
11	desviación estándar =0,3362			
12				
13	Fórmulas:	B9 = B4+B5+B6+B7+B8		
14		B10 = B9/5		
15		B11 = SQRT(D9/(5.1))		
16		C4 = B4.$B$10		
17		D4 = C4^2		
18		D9 = D4+D5+D6+D7+D8		
19				
20	Cálculos usando funciones incorporadas en Excel:			
21	suma =	89,2		
22	media =	17,84		
23	desviación estándar =0,3362			
24				
25	Fórmulas:	B21 = SUMA(B4:B8)		
26		B22 = PROMEDIO(B4:B8)		
27		B23 = DESVEST(B4:B8)		

4.C. ***a***) Se necesita hallar la fracción de área de la curva de Gauss entre $x = -\infty$ y $x = 40\,860$ h. Cuando $x = 40\,860$, $z = (40\,860 - 62\,700)/10\,400 = -2{,}100\,0$. La curva de Gauss es simétrica, por tanto el área desde $-\infty$ hasta $-2{,}100\,0$ es la misma que el área desde $2{,}100\,0$ a $+\infty$. Como se ve en la tabla 4.1, el área entre $z = 0$ y $x = 2{,}1$ es 0,482 1. Puesto que el área desde $z = 0$ a $z = \infty$ es 0,500 0, el área desde $z = 2{,}100\,0$ a $z = \infty$ es $0{,}500\,0 - 0{,}482\,1 = 0{,}017\,9$. La fracción de frenos que se espera se desgasten en un 80% en menos de 40 860 millas es 0,017 9 ó 1,79%.

b) A las 57 500 millas, $z = (57\,500 - 62\,700)/10\,400 = -0{,}500\,0$. A las 71 020 millas, $z = (71\,020 - 62\,700)/10\,400 = +0{,}800\,0$. El área bajo la curva de Gauss desde $z = -0{,}500\,0$ hasta $z = 0$ es la misma que el área desde $z = 0$ hasta $z = +0{,}500\,0$, que es 0,191 5 según la tabla 4.1. El área desde $z = 0$ a $z = +0{,}800\,0$ es 0,288 1. El área total desde $z = -0{,}500\,0$ a $z = +0{,}800\,0$ es $0{,}191\,5 + 0{,}288\,1 = 0{,}479\,6$. La fracción que se espera que esté gastada en un 80% entre 57 500 y 71 020 millas es 0,479 6%.

4.D. Las respuestas que hay en las celdas 4 y 9 de la siguiente hoja de cálculo son ***a***) 0,052 y ***b***) 0,361.

	A	B	C
1	media =	desviación estándar =	
2	62700	10400	
3			
4	Área desde -∞ a 45800 =		0,052081
5	Área desde -∞ a 60000 =		0,397580
6	Área desde -∞ a 70000 =		0,758637
7			
8	Área desde 60000 a 70000		
9		= C6.C5 =	0,361056
10			
11	Fórmula:		
12	C4 = DISTR.NORM(45800,A2,B2,VERDADERO)		

4.E. $$t_{\text{calculada}} = \frac{|\text{valor conocido} - \bar{x}|}{s}\sqrt{n}$$

$$= \frac{|111 - 116{,}_4|}{3{,}_{58}}\sqrt{5} = 3{,}_{37}$$

Para 4 grados de libertad y un nivel de confianza del 95%, $t_{\text{tabulada}} = 2{,}227$. Dado que $t_{\text{calculada}}$ $(3{,}_{37}) > t_{\text{tabulada}}$ (2,227), la diferencia es significativa.

4.F. ***a)*** pg/g corresponde a 10^{-12} g/g, que son partes por trillón.

b) $F_{\text{calculada}} = 4{,}6_2/3{,}6_2 = 1{,}6_3 < F_{\text{tabulada}} = 5{,}05$ (para 5 grados de libertad, tanto en el numerador como en el denominador). Las desviaciones estándar no son significativamente diferentes a un nivel de confianza del 95%.

c) Dado que $F_{\text{calculada}} < F_{\text{tabulada}}$, se puede usar las ecuaciones 4.8 y 4.9.

$$s_{\text{combinada}} = \sqrt{\frac{s_1^2\,(n_1 - 1) + s_2^2\,(n_2 - 1)}{n_1 + n_2 - 2}}$$

$$= \sqrt{\frac{4{,}6^2(6 - 1) + 3{,}6^2(6 - 1)}{6 + 6 - 2}} = 4{,}1_3$$

$$t_{\text{calculada}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_{\text{combinada}}}\sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{|51{,}1 - 34{,}4|}{4{,}1_3}\sqrt{\frac{6\cdot 6}{6 + 6}} = 7{,}0_0$$

Dado que $t_{\text{calculada}}$ $(= 7{,}0_0) > t_{\text{tabulada}}$ (= 2,228 para 10 grados de libertad, la diferencia es significativa para un nivel de confianza del 95%.

d) $F_{\text{calculada}} = 3{,}6^2/1{,}2^2 = 9{,}0_0 > F_{\text{tabulada}} = 5{,}05$. Las desviaciones estándar son significativamente diferentes a un nivel del 95%. Por consiguiente, se usan las ecuaciones 4.8a y 4.9a para comparar las medias.

$$\text{grados de libertad} = \left\{\frac{(s_1^2/n_1 + s_2^2/n_2)^2}{\left(\frac{(s_1^2/n_1)^2}{n_1 + 1} + \frac{(s_2^2/n_2)^2}{n_2 + 1}\right)}\right\} - 2$$

$$= \left\{\frac{(3{,}6^2/6 + 1{,}2^2/6)^2}{\left(\frac{(3{,}6^2/6)^2}{6 + 1} + \frac{(1{,}2^2/6)^2}{6 + 1}\right)}\right\} - 2 = 6{,}5_4 \approx 7$$

$$t_{\text{calculada}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{s_1^2/n_1 + s_2^2/n_2}} = \frac{|34{,}4 - 42{,}9|}{\sqrt{3{,}6^2/6 + 1{,}2^2/6}} = 5{,}4_9$$

Dado que $t_{\text{calculada}}$ (=5,49) $> t_{\text{tabulada}}$ (= 2,365 para 7 grados de libertad), la diferencia es significativa a un nivel del 95%

Capítulo 5

5.A. ***a)***

	x_i	y_i	x_iy_i	x_i^2	d_i	d_i^2
	0,00	0,466	0	0	−0,004 6	$2{,}12 \times 10^{-5}$
	9,36	0,676	6,327	87,61	+0,001 6	$2{,}58 \times 10^{-6}$
	18,72	0,883	16,530	350,44	+0,004 8	$2{,}31 \times 10^{-5}$
	28,08	1,086	30,495	788,49	+0,004 0	$1{,}61 \times 10^{-5}$
	37,44	1,280	47,923	1 401,75	−0,005 8	$3{,}34 \times 10^{-5}$
Suma:	93,60	4,391	101,275	2 628,29		$9{,}64 \times 10^{-5}$

$$D = \begin{vmatrix} \Sigma(x_i^2) & \Sigma x_i \\ \Sigma x_i & n \end{vmatrix}$$

$$= (2\,628{,}29)(5) - (93{,}60)(93{,}60) = 4\,380{,}5$$

$$m = \begin{vmatrix} \Sigma x_iy_i & \Sigma x_i \\ \Sigma y_i & n \end{vmatrix} \div D$$

$$= \frac{(101{,}275)(5) - (93{,}60)(4{,}391)}{D}$$

$$= 95{,}377 \div 4\,380{,}5 = 0{,}021\,773$$

$$b = \begin{vmatrix} \Sigma(x_i^2) & \Sigma x_iy_i \\ \Sigma x_i & \Sigma y_i \end{vmatrix} \div D$$

$$= \frac{(2\,628{,}29)(4{,}391) - (101{,}275)(93{,}60)}{D}$$

$$= 2\,061{,}48 \div 4\,380{,}5 = 0{,}470\,60$$

$$s_y^2 = \frac{\Sigma(d_i^2)}{n - 2} = \frac{9{,}64 \times 10^{-5}}{3}$$

$$= 3{,}21 \times 10^{-5};\ s_y = 0{,}005\,67$$

$$s_m = \sqrt{\frac{s_y^2 n}{D}} = \sqrt{\frac{(3{,}21 \times 10^{-5})5}{4\,380{,}5}} = 0{,}000\,191$$

$$s_b = \sqrt{\frac{s_y^2\Sigma(x_i^2)}{D}} = \sqrt{\frac{(3{,}21 \times 10^{-5})(2\,628{,}29)}{4\,380{,}5}}$$

$$= 0{,}004\,39$$

Ecuación de la mejor recta:

$$y = [0{,}021\,8\ (\pm 0{,}000\,2)]x + [0{,}471\ (\pm 0{,}004)]$$

c) $$x = \frac{y - b}{m} = \frac{0{,}973 - 0{,}471}{0{,}021\,8} = 23{,}0\ \mu\text{g}$$

Si mantenemos más dígitos de m y b, $x = 23{,}07$ µg.

Incertidumbre en x

$$= \frac{s_y}{|m|}\sqrt{\frac{1}{k} + \frac{x^2 n}{D} + \frac{\Sigma(x_i^2)}{D} - \frac{2x\Sigma x_i}{D}}$$

$$= \frac{0{,}005\,67}{0{,}021\,8}\sqrt{\frac{1}{1} + \frac{(23{,}07^2)5}{4\,381} + \frac{2\,628}{4\,381} - \frac{2(23{,}07)(93{,}6)}{4\,381}}$$

$= 0{,}29$ µg (respuesta final $23{,}1 \pm 0{,}3$ µg.)

5.B. ***a)*** $$[Ni^{2+}]_f = [Ni^{2+}]_i\frac{V_i}{V_f} = [Ni^{2+}]_i\left(\frac{25{,}0}{25{,}5}\right) = 0{,}980_4[Ni^{2+}]_i$$

b) $$[S]_f = (0{,}028\,7\ M)\left(\frac{0{,}500}{25{,}5}\right) = 0{,}000\,562_7\ M$$

c) $$\frac{[Ni^{2+}]_i}{0{,}000\,562\,7 + 0{,}980\,4[Ni^{2+}]_i} = \frac{2{,}36\ \mu A}{3{,}79\ \mu A}$$

$$\Rightarrow [Ni^{2+}]_i = 9{,}00 \times 10^{-4}\ M$$

5.C. Se usa la mezcla estándar para hallar el factor de respuesta. Se sabe que cuando [X] = [S], la relación de señales A_X/A_S es 1,31.

$$\frac{A_X}{[X]} = F\left(\frac{A_S}{[S]}\right) \Rightarrow F = \frac{A_X/A_S}{[X]/[S]} = \frac{1{,}31}{1} = 1{,}31$$

En la mezcla de problema más patrón, la concentración de S es

$$[S] = \underbrace{(4{,}13\ \mu g/mL)}_{\text{Concentración inicial}}\underbrace{\left(\frac{2{,}00}{10{,}0}\right)}_{\text{Factor de dilución}} = 0{,}826\ \mu g/mL$$

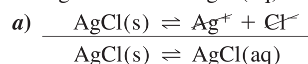
En la mezcla desconocida se cumple: $F = \frac{A_X/A_S}{[X]/[S]}$

$$1{,}31 = \frac{0{,}808}{[X]/[0{,}826\ \mu g/mL]} \Rightarrow [X] = 0{,}509\ \mu g/mL$$

Dado que X se ha diluido de 5,00 a 10,00 mililitros en la mezcla con S, la concentración original de X fue (10,0/5,00)(0,509 μg/mL) =1,02 μg/mL.

Capítulo 6

6.A.



$$\cancel{Ag^+} + \cancel{Cl^-} \rightleftharpoons AgCl(aq)$$

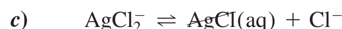
a) $$AgCl(s) \rightleftharpoons \cancel{Ag^+} + \cancel{Cl^-}$$

$$AgCl(s) \rightleftharpoons AgCl(aq)$$

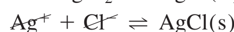
$K_1 = 2{,}0 \times 10^3$
$K_2 = 1{,}8 \times 10^{-10}$
$K_3 = K_1K_2 = 3{,}6 \times 10^{-7}$

b) La respuesta a ***a*** indica que [AgCl(aq)] = $3{,}6 \times 10^{-7}$ M.

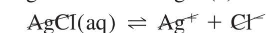
c)



$$AgCl_2^- \rightleftharpoons \cancel{AgCl}(aq) + Cl^-$$



$$\cancel{Ag^+} + \cancel{Cl^-} \rightleftharpoons AgCl(s)$$



$$\cancel{AgCl}(aq) \rightleftharpoons \cancel{Ag^+} + \cancel{Cl^-}$$



$$AgCl_2^- \rightleftharpoons AgCl(s) + Cl^-$$

$K_1 = 1/(9{,}3 \times 10^1)$
$K_2 = 1/(1{,}8 \times 10^{-10})$
$K_3 = 1/(2{,}0 \times 10^3)$
$K_4 = K_1K_2K_3 = 3{,}0 \times 10^4$

6.B. *a)*

	BrO_3^-	Cr^{3+}	Br^-	$Cr_2O_7^{2-}$	H^+
Concentración inicial:	0,010 0	0,010 0	0	0	1,00
Concentración final:	$0{,}010\,0 - x$	$0{,}010\,0 - 2x$	x	x	$1{,}00 + 8x$

$$\frac{(x)(x)(1{,}00 + 8x)^8}{(0{,}010\,0 - x)(0{,}010\,0 - 2x)^2} = 1 \times 10^{11}$$

b) Tanto [Br^-] como [$Cr_2O_7^{2-}$] serán 0,005 00 M, porque el Cr^{3+} es el *reactivo limitante*. La reacción precisa dos moles de Cr^{3+} por cada mol de BrO_3^-. El Cr^{3+}se empleará primero en producir un mol de Br^- y un mol de $Cr_2O_7^{2-}$ por cada dos moles de Cr^{3+} consumidos. Para resolver la ecuación de arriba, hacemos $x = 0{,}005\,00$ M en todos los términos excepto en [Cr^{3+}]. La concentración de Cr^{3+} será un valor pequeño desconocido.

$$\frac{(0{,}005\,00)(0{,}005\,00)[1{,}00 + 8(0{,}005\,00)]^8}{(0{,}010\,0 - 0{,}005\,00)[Cr^{3+}]^2} = 1 \times 10^{11}$$

$$[Cr^{3+}] = 3 \times 10^{-7}\ M$$

$$[BrO_3^-] = 0{,}010\,0 - 0{,}005\,00 = 0{,}005\,00\ M$$

6.C. *a)* $[La^{3+}][IO_3^-]^3 = x(3x)^3 = 1{,}0 \times 10^{-11}$
$\Rightarrow x = 7{,}8 \times 10^{-4}$ M
$= 0{,}13$ g $La(IO_3)_3$/250 mL

b) $[La^{3+}][IO_3^-]^3 = x(3x + 0{,}050)^3$
$\approx x(0{,}050)^3 = 1{,}0 \times 10^{-11}$
$\Rightarrow x = 8 \times 10^{-8}$ M
$= 1{,}3 \times 10^{-5}$ g

6.D. *a)* $Ca(IO_3)_2$ (porque tiene un K_{ps} mayor)

b) Las dos sales no tienen la misma estequiometría. Por tanto, no se pueden comparar los valores de K_{ps} Para $TlIO_3$, $x^2 = K_{ps} \Rightarrow x = 1{,}8 \times 10^{-3}$. Para $Sr(IO_3)_2$, $x(2x)^2 = K_{ps} \Rightarrow x = 4{,}4 \times 10^{-3}$. $Sr(IO_3)_2$ es más soluble.

6.E. $[Fe^{3+}][OH^-]^3 = (10^{-10})[OH^-]^3 = 1{,}6 \times 10^{-39}$
$\Rightarrow [OH^-] = 2{,}5 \times 10^{-10}$
$[Fe^{2+}][OH^-]^2 = (10^{-10})[OH^-]^2 = 7{,}9 \times 10^{-16}$
$\Rightarrow [OH^-] = 2{,}8 \times 10^{-3}$

6.F. Ante todo tenemos que hallar qué sal precipitará con menor concentración de [$C_2O_4^{2-}$]:

$$[Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = x^2 = 1{,}3 \times 10^{-8}$$
$$\Rightarrow [C_2O_4^{2-}] = x = 1{,}1 \times 10^{-4}\ M$$
$$[Ce^{3+}]^2[C_2O_4^{2-}]^3 = (2x)^2(3x)^3 = 3 \times 10^{-29}$$
$$\Rightarrow [C_2O_4^{2-}] = 3x = 2{,}3 \times 10^{-6}\ M$$

El $Ce_2(C_2O_4)_3$ es menos soluble que CaC_2O_4. La concentración de $C_2O_4^{2-}$ necesaria para reducir Ce^{3+} al 1% de 0,010 M es

$$[C_2O_4^{2-}] = \left[\frac{K_{ps}}{(0{,}000\,10)^2}\right]^{1/3} = 1{,}4 \times 10^{-7}$$

Esta concentración de $C_2O_4^{2-}$ no precipitará Ca^{2+} porque

$$Q = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = (0{,}010)(1{,}4 \times 10^{-7}) = 1{,}4 \times 10^{-9} < K_{ps}$$

La separación es factible.

6.G. Suponiendo que todo el Ni se encuentra en la forma $Ni(en)_3^{2+}$, $[Ni(en)_3^{2+}] = 1{,}00 \times 10^{-5}$ M. Esto consume exactamente 3×10^{-5} mol de en, dejando una concentración de en de 0,100 M. Sumando las tres ecuaciones resulta.

$$Ni^{2+} + 3en \rightleftharpoons Ni(en)_3^{2+}$$
$$K = K_1K_2K_3 = 2{,}1_4 \times 10^{18}$$
$$[Ni^{2+}] = \frac{[Ni(en)_3^{2+}]}{K[en]^3} = \frac{(1{,}00 \times 10^{-5})}{(2{,}1_4 \times 10^{18})(0{,}100)^3} = 4{,}7 \times 10^{-21}\ M$$

Se puede comprobar que $[Ni(en)^{2+}]$ y $[Ni(en)_2^{2+}] \ll 10^{-5}$ M:

$$[Ni(en)^{2+}] = K_1[Ni^{2+}][en] = 1{,}6 \times 10^{-14}\ M$$
$$[Ni(en)_2^{2+}] = K_2[Ni(en)^{2+}][en] = 3{,}3 \times 10^{-9}\ M$$

6.H. *a)* Neutra: ni Na^+ ni Br^- tienen propiedades ácidas o básicas.
b) Básica: $CH_3CO_2^-$ es la base conjugada del ácido ácetico, y el Na^+ no es ni ácido ni básico.
c) NH_4^+ es el ácido conjugado del NH_3, y Cl^- no es ni ácido ni básico.
d) Básica: PO_4^{3-} es una base, y K^+ no es ni ácido ni básico.
e) Neutra: Ningún ion es ácido o básico.
f) Básica: El ion amonio cuaternario no es ni ácido ni básico, y el anión $C_6H_5CO_2^-$ es la base conjugada del ácido benzoico.

6.I. $K_{b1} = K_w/K_{a2} = 4,4 \times 10^{-9}$
$K_{b2} = K_w/K_{a1} = 1,6 \times 10^{-10}$

6.J. $K = K_{b2} = K_w/K_{a2} = 1,1 \times 10^{-8}$

6.K. ***a)*** $[H^+][OH^-] = x^2 = K_w \Rightarrow x = \sqrt{K_w} \Rightarrow$ pH $= -\log \sqrt{K_w} = 7,469$ a 0 °C, 7,082 a 20 °C, y 6,770 a 40 °C.
b) Como $[D^+] = [OD^-]$ en D_2O pura, $K = 1,35 \times 10^{-15} = [D^+][OD^-] = [D^+]^2 \Rightarrow [D^+] = 3,67 \times 10^{-8}$ M $\Rightarrow$ pD = 7,435,

Capítulo 7

7.A. ***a)*** Masa formal del ácido ascórbico = 176,124
0,197 0 g de ácido ascórbico = 1,118 5 mmol

$$\text{molaridad de } I_3^- = 1,118\,5 \text{ mmol}/29,41 \text{ mL} = 0,038\,03 \text{ M}$$

b) 31,63 mL de I_3^- = 1,203 mmol de I_3^-
= 1,203 mmol de ácido ascórbico es
= 0,211 9 g = 49,94% de la pastilla

7.B. ***a)*** $\dfrac{0,824 \text{ g ácido}}{204,221 \text{ g/mol}} = 4,03$ mmol. Estos milimoles de NaOH están contenidos en 0,038 314 kg de disolución de NaOH

$$\Rightarrow \text{concentración} = \frac{4,03 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}}{0,038\,314 \text{ kg disolución}} = 0,105_3 \text{ mol/kg disolución}$$

b) mol de NaOH = (0,057 911 kg)(0,105 3 mol/kg) = 6,10 mmol. Como 2 mol de NaOH reaccionan con un mol de H_2SO_4,

$$[H_2SO_4] = \frac{3,05 \text{ mmol}}{10,00 \text{ mL}} = 0,305 \text{ M}$$

7.C. 34,02 mL de NaOH 0,087 71 M = 2,983 9 mmol de OH^-. Sea x la masa del ácido malónico, e y la masa del cloruro de anilinio. Por tanto, $x + y = 0,237\,6$ g y

$$\begin{matrix}\text{(moles de cloruro de anilinio)} \\ + 2\text{(moles de ácido malónico)}\end{matrix} = 0,002\,983\,9$$

$$\frac{y}{129,59} + 2\left(\frac{x}{104,06}\right) = 0,002\,983\,9$$

Sustituyendo $y = 0,237\,6 - x$ se obtiene $x = 0,099\,97$ g = 42,07% de ácido malónico, cloruro de anilinio = 57,93%.

7.D. Se tiene que corregir la absorbancia, multiplicando las absorbancias observadas por el factor (volumen total/volumen inicial). Por ejemplo, para 36,0 μL, A (corregida) = (0,399)[(2 025 + 36)/2 025] = 0,406. Un gráfico de absorbancia corregida frente a volumen de Pb^{2+} (μL) es semejante a la figura 7.5, con punto final en 46,7 μL. Los moles de Pb^{2+} en este volumen son: $(46,7 \times 10^{-6}$ L$)(7,515 \times 10^{-4}$ M$) = 3,510 \times 10^{-8}$ mol. La concentración del naranja de semixilenol es $(3,510 \times 10^{-8}$ mol$)/(2,025 \times 10^{-3}$ L$) = 1,73 \times 10^{-5}$ M.

7.E. La reacción es $SCN^- + Cu^+ \rightarrow CuSCN(s)$. El punto de equivalencia se alcanza cuando moles de Cu^+ = moles de $SCN^- \Rightarrow V_e = 100,0$ mL. Antes del punto de equivalencia hay exceso de SCN^- en la disolución. Se calcula la molaridad del SCN^- y a continuación se halla $[Cu^+]$ a partir de la relación $[Cu^+] = K_{ps}/[SCN^-]$. Por ejemplo, después de añadir 0,10 mL de Cu^+

$$[SCN^-] = \left(\frac{100,0 - 0,10}{100,0}\right)(0,080\,0)\left(\frac{50,0}{50,1}\right) = 7,98 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[Cu^+] = 4,8 \times 10^{-15}/7,98 \times 10^{-2} = 6,0 \times 10^{-14}$$

$$pCu^+ = 13,22$$

En el punto de equivalencia, $[Cu^+][SCN^-] = x^2 = K_{ps} \Rightarrow x = [Cu^+] = 6,9 \times 10^{-8} \Rightarrow pCu^+ = 7,16$,

Después del punto de equivalencia hay exceso de Cu^+. Por ejemplo, cuando V es igual a 101,0 mL.

$$[Cu^+] = (0,040\,0)\left(\frac{101,0 - 100,0}{151,0}\right) = 2,6 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$pCu^+ = 3,58$$

mL	pCu	mL	pCu	mL	pCu
0,10	13,22	75,0	12,22	100,0	7,16
10,0	13,10	95,0	11,46	100,1	4,57
25,0	12,92	99,0	10,75	101,0	3,58
50,0	12,62	99,9	9,75	110,0	2,60

7.F. $V_e = 23,66$ mL para AgBr. Después de añadir 2,00, 10,00, 22,00, y 23,00 mL, ha precipitado parcialmente AgBr y queda exceso de Br^-.

Con 2,00 mL:

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}(\text{para AgBr})}{[Br^-]} = \frac{5,0 \times 10^{-13}}{\underbrace{\left(\frac{23,66 - 2,00}{23,66}\right)}_{\text{Fracción remanente}}\underbrace{(0,050\,00)}_{\text{Molaridad original de } Br^-}\underbrace{\left(\frac{40,00}{42,00}\right)}_{\text{Factor de dilución}}}$$

$$= 1,15 \times 10^{-11} \text{ M} \Rightarrow pAg^+ = 10,94$$

Por un razonamiento semejante, resulta

a 10,00 mL: $pAg^+ = 10,66$
a 22,00 mL: $pAg^+ = 9,66$
a 23,00 mL: $pAg^+ = 9,25$

Al añadir 24,00, 30,00 y 40,00 mL, precipita AgCl y queda en disolución un exceso de Cl^-

A 24,00 mL:

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}(\text{para AgCl})}{[Cl^-]} = \frac{1,8 \times 10^{-10}}{\left(\frac{47,32 - 24,00}{23,66}\right)(0,050\,00)\left(\frac{40,00}{64,00}\right)}$$

$$= 5,8 \times 10^{-9} \text{ M} \Rightarrow pAg^+ = 8,23$$

Por un razonamiento semejante, resulta..

a 30,00 mL: $pAg^+ = 8,07$
a 40,00 mL: $pAg^+ = 7,63$

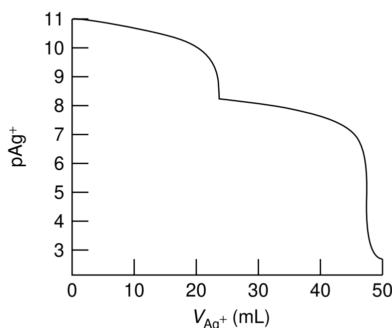
En el segundo punto de equivalencia (47,32 mL), $[Ag^+] = [Cl^-]$, y se puede escribir

$$[Ag^+][Cl^-] = x^2 = K_{ps}(\text{para AgCl})$$
$$\Rightarrow [Ag^+] = 1,34 \times 10^{-5} \text{ M}$$
$$pAg^+ = 4,87$$

A 50,00 mL, hay un exceso de (50,00 − 47,32) = 2,68 mL de Ag^+.

$$[Ag^+] = \left(\frac{2,68}{90,00}\right)(0,084\,54 \text{ M}) = 2,5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$pAg^+ = 2,60$$



7.G. ***a)*** Se necesitan 12,6 mL de Ag^+ para precipitar el I^-. (27,7 − 12,6) = 15,1 mL para precipitar SCN^-.

$$= \frac{\text{moles de Ag}^+ \text{ necesarios para reaccionar con SCN}^-}{\text{volumen inicial de SCN}^-}$$
$$= \frac{[27{,}7\ (\pm 0{,}3) - 12{,}6\ (\pm 0{,}4)][0{,}068\,3\ (\pm 0{,}000\,1)]}{50{,}00\ (\pm 0{,}05)}$$
$$= \frac{[15{,}1\ (\pm 0{,}5)][0{,}068\,3\ (\pm 0{,}000\,1)]}{50{,}00\ (\pm 0{,}05)}$$
$$= \frac{[15{,}1\ (\pm 3{,}31\%)][0{,}068\,3\ (\pm 0{,}146\%)]}{50{,}00\ (\pm 0{,}100\%)}$$
$$= 0{,}020\,6\ (\pm 0{,}000\,7)\ \text{M}$$

b) $[SCN^-](\pm 4{,}0\%)$
$$= \frac{[27{,}7\ (\pm 0{,}3) - 12{,}6\ (\pm ?)][0{,}068\,3\ (\pm 0{,}000\,1)]}{50{,}00\ (\pm 0{,}05)}$$

Sea el error relativo de 15,1 mL $y\%$:

$$(4{,}0\%)^2 = (y\%)^2 + (0{,}146\%)^2 + (0{,}100\%)^2$$
$$\Rightarrow y = 4{,}00\% = 0{,}603\ \text{mL}$$
$$27{,}7\ (\pm 0{,}3) - 12{,}6\ (\pm ?) = 15{,}1\ (\pm 0{,}603)$$
$$\Rightarrow 0{,}3^2 + ?^2 = 0{,}603^2 \Rightarrow ? = 0{,}5\ \text{mL}$$

Capítulo 8

8.A. ***a)*** $\mu = \frac{1}{2}([K^+]\cdot 1^2 + [NO_3^-]\cdot(-1)^2) = 0{,}2$ mM

b) $\mu = \frac{1}{2}([Cs^+]\cdot 1^2 + [CrO_4^{2-}]\cdot(-2)^2)$
$= \frac{1}{2}([0{,}4]\cdot 1 + [0{,}2]\cdot 4) = 0{,}6$ mM

c) $\mu = \frac{1}{2}([Mg^{2+}]\cdot 2^2 + [Cl^-]\cdot(-1)^2 + [Al^{3+}]\cdot 3^2)$
$= \frac{1}{2}([0{,}2]\cdot 4 +$
$[\ \ 0{,}4\ \ +\ \ 0{,}9\ \ ]\cdot 1 + [0{,}3]\cdot 9)$
↑ Procedente del $MgCl_2$ ↑ Procedente del $AlCl_3$
$= 2{,}4$ mM

8.B. Para 0,005 0 M $(CH_3CH_2CH_2)_4N^+Br^-$ + 0,005 0 M $(CH_3)_4N^+Cl^-$, μ = 0,010 M. El tamaño del ion $(CH_3CH_2CH_2)_4N^+$ es 800 pm. A μ = 0,01 M, γ = 0,912 para un ion de carga ±1 con α = 800 pm. $\mathcal{A}$ = (0,005 0)(0,912) = 0,004 6.

8.C. ***a)*** μ = 0,060 M debida a KNO_3 (suponiendo que AgSCN tiene una solubilidad despreciable)

$$[Ag^+]\gamma_{Ag^+}[SCN^-]\gamma_{SCN^-} = K_{ps}$$
$$[x](0{,}79)[x](0{,}80) = 1{,}1 \times 10^{-12}$$
$$\Rightarrow x = [Ag^+] = 1{,}3 \times 10^{-6}\ \text{M}$$

b) μ = 0,060 M de KSCN

$$[Ag^+]\gamma_{Ag^+}[SCN^-]\gamma_{SCN^-} = K_{ps}$$
$$[x](0{,}79)\underbrace{[x + 0{,}060]}_{\approx 0{,}060}(0{,}80) = 1{,}1 \times 10^{-12}$$
$$\Rightarrow x = [Ag^+] = 2{,}9 \times 10^{-11}\ \text{M}$$

8.D. Suponiendo que $Mn(OH)_2$ aporta una concentración despreciable de iones μ = 0,075 procedente del $NaClO_4$,

$$[Mn^{2+}]\gamma_{Mn^{2+}}[OH^-]^2\gamma_{OH^-}^2 = K_{ps}$$
$$[x](0{,}445)[2x]^2(0{,}785)^2 = 1{,}6 \times 10^{-13}$$
$$\Rightarrow 2x = [OH^-] = 1{,}1 \times 10^{-4}\ \text{M}$$

8.E. A una fuerza iónica de 0,050 M, γ_{H^+} = 0,86 y γ_{OH^-} = 0,81, $[H^+]\gamma_{H^+}[OH^-]\gamma_{OH^-}$ = $(x)(0{,}86)(x)(0{,}81)$ = $1{,}0 \times 10^{-14} \Rightarrow x$ = $[H^+] = 1{,}2 \times 10^{-7}$ M. pH = $-\log[(1{,}2 \times 10^{-7})(0{,}86)]$ = 6,99,

8.F. ***a)*** Moles de I^- = 2(moles de Hg_2^{2+})
$(V_e)(0{,}100\ \text{M}) = 2(40{,}0\ \text{mL})(0{,}040\,0\ \text{M})$
$\Rightarrow V_e = 32{,}0$ mL

b) Prácticamente todo el Hg_2^{2+} ha precipitado, junto con 3,20 mmol de yoduro. Los iones que quedan en disolución son

$$[NO_3^-] = \frac{3{,}20\ \text{mmol}}{100{,}0\ \text{mL}} = 0{,}032\,0\ \text{M}$$
$$[I^-] = \frac{2{,}80\ \text{mmol}}{100{,}0\ \text{mL}} = 0{,}028\,0\ \text{M}$$
$$[K^+] = \frac{6{,}00\ \text{mmol}}{100{,}0\ \text{mL}} = 0{,}060\,0\ \text{M}$$
$$\mu = \tfrac{1}{2}\Sigma c_i z_i^2 = 0{,}060\,0\ \text{M}$$

c) $\mathcal{A}_{Hg_2^{2+}} = K_{ps}/\mathcal{A}_{I^-}^2$
$$= 1{,}1 \times 10^{-28}/(0{,}028\,0)^2(0{,}795)^2 = 2{,}2 \times 10^{-25}$$
$$\Rightarrow pHg_2^{2+} = -\log \mathcal{A}_{Hg_2^{2+}} = 24{,}65$$

Capítulo 9

9.A. $[H^+] + 2[Ca^{2+}] + [CaF^+] = [OH^-] + [F^-]$
Recordar que H^+ y el OH^- existen en toda disolución acuosa.

9.B. ***a)*** $[Cl^-] = 2[Ca^{2+}]$

b) $\underbrace{[Cl^-] + [CaCl^+]}_{\text{Moles de Cl}} = 2\underbrace{([Ca^{2+}] + [CaCl^+])}_{\text{Moles de Ca}}$

9.C. ***a)*** $[F^-] + [HF] = 2[Ca^{2+}]$

b) $\underbrace{[F^-] + [HF] + 2[HF_2^-]}_{\text{Moles de F}} = 2[Ca^{2+}]$
(un mol de HF_2^- contiene dos moles de flúor)

9.D. $2\{[Ca^{2+}] + [CaOH^+]\} =$
$3\{[PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4]\}$

9.E. ***a)*** Balance de cargas: no válido, porque se fija el pH.

Balance de masas: $[Ag^+] = [CN^-] + [HCN]$ **(1)**

Equilibrios: $K_b = \dfrac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]}$ **(2)**

$K_{ps} = [Ag^+][CN^-]$ **(3)**

$K_w = [H^+][OH^-]$ **(4)**

Como $[H^+] = 10^{-9,00}$ M, $[OH^-] = 10^{-5,00}$ M. Sustituyendo este valor de $[OH^-]$ en la ecuación 2, resulta

$$[HCN] = \frac{K_b}{[OH^-]}[CN^-] = 1{,}6[CN^-]$$

Y sustituyendo en la ecuación 1, resulta

$$[Ag^+] = [CN^-] + 1{,}6[CN^-] = 2{,}6[CN^-]$$

Al sustituir en la ecuación 3, resulta

$$[Ag^+]\left(\frac{[Ag^+]}{2{,}6}\right) = K_{ps}$$
$$\Rightarrow [Ag^+] = 2{,}4 \times 10^{-8}\ M$$
$$[CN^-] = [Ag^+]/2{,}6 = 9{,}2 \times 10^{-9}\ M$$
$$[HCN] = 1{,}6[CN^-] = 1{,}5 \times 10^{-8}\ M$$

b) Con actividades:

$$[Ag^+] = [CN^-] + [HCN] \quad (1')$$
$$K_b = \frac{[HCN]\gamma_{HCN}[OH^-]\gamma_{OH^-}}{[CN^-]\gamma_{CN^-}} \quad (2')$$
$$K_{ps} = [Ag^+]\gamma_{Ag^+}[CN^-]\gamma_{CN^-} \quad (3')$$
$$K_w = [H^+]\gamma_{H^+}[OH^-]\gamma_{OH^-} \quad (4')$$

Como el pH = 9,00, $[OH^-]\gamma_{OH^-} = K_w/[H^+]\gamma_{H^+} = 10^{-5,00}$.
Introduciendo este valor en la ecuación 2′, resulta

$$[HCN] = \frac{K_b\gamma_{CN^-}[CN^-]}{\gamma_{HCN}[OH^-]\gamma_{OH^-}}$$
$$= \frac{(1{,}6 \times 10^{-5})(0{,}755)[CN^-]}{1 \cdot 10^{-5,00}}$$
$$= 1{,}208[CN^-]$$

Aquí se ha supuesto que $\gamma_{HCN} = 1$. Usando la relación anterior de balance de masas (ecuación 1′), resulta

$$[Ag^+] = 2{,}208[CN^-]$$

Sustituyendo en la ecuación 3′, resulta

$$K_{ps} = [Ag^+](0{,}75)\left(\frac{[Ag^+]}{2{,}208}\right)(0{,}755)$$
$$\Rightarrow [Ag^+] = 2{,}9 \times 10^{-8}\ M$$
$$[CN^-] = \frac{[Ag^+]}{2{,}208} = 1{,}3 \times 10^{-8}\ M$$
$$[HCN] = 1{,}208[CN^-] = 1{,}6 \times 10^{-8}\ M$$

9.F. Balance de cargas: no válido, porque el pH está fijado.

Balance de masas:

$$[Zn^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4] \quad (1)$$

Equilibrios:

$$K_{ps} = [Zn^{2+}][C_2O_4^{2-}] \quad (2)$$
$$K_{b1} = \frac{[HC_2O_4^-][OH^-]}{[C_2O_4^{2-}]} \quad (3)$$
$$K_{b2} = \frac{[H_2C_2O_4][OH^-]}{[HC_2O_4^-]} \quad (4)$$
$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (5)$$

Si el pH = 3,0, $[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-11}$. Sustituyendo este valor en la ecuación 3, resulta

$$[HC_2O_4^-] = \frac{K_{b1}}{[OH^-]}[C_2O_4^{2-}] = 18[C_2O_4^{2-}]$$

Usando este resultado en la ecuación 4, se obtiene

$$[H_2C_2O_4] = \frac{K_{b2}}{[OH^-]}[HC_2O_4^-]$$
$$= \frac{K_{b2}}{[OH^-]}\frac{K_{b1}}{[OH^-]}[C_2O_4^{2-}]$$
$$= 0{,}324[C_2O_4^{2-}]$$

Usando estos valores de $H_2C_2O_4$ y oxalato ácido $[HC_2O_4^-]$ en la ecuación 1, resulta

$$[Zn^{2+}] = [C_2O_4^{2-}](1 + 18 + 0{,}324)$$
$$= [C_2O_4^{2-}](19{,}324)$$

Introduciendo esta última igualdad en la ecuación 2, se obtiene el resultado

$$[Zn^{2+}]\left(\frac{[Zn^{2+}]}{19{,}324}\right) = K_{ps} \Rightarrow [Zn^{2+}] = 3{,}8 \times 10^{-4}\ M$$

Si $[[Zn^{2+}] = 3{,}8 \times 10^{-4}$ M, en cada litro deben disolverse 0,058 g es ZnC_2O_4.

9.G. 1. Reacciones:


$TlBr(s) \rightleftharpoons Tl^+ + Br^-$ $\qquad K_{ps}^{Tl} = 3{,}6 \times 10^{-6}$


$PbBr_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2Br^-$ $\qquad K_{ps}^{Pb} = 2{,}1 \times 10^{-6}$


$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ $\qquad K_w$

2. Balance de cargas

$$[Tl^+] + 2[Pb^{2+}] + [H^+] = [Br^-] + [OH^-] \quad \textit{a)}$$

3. Balance de masas:
Cada mol de TlBr genera 1 Tl^+ + 1 Br^-. Cada mol de $PbBr_2$ genera 1 Pb^{2+} + 2 Br^-. El balance de masas es por tanto

$$[Br^-] = [Tl^+] + 2[Pb^{2+}] \quad (1)$$

4. Constantes de equilibrio:

$$K_{ps}^{Tl} = [Tl^+][Br^-] \quad (2)$$
$$K_{ps}^{Pb} = [Pb^{2+}][Br^-]^2 \quad (3)$$
$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (b)$$

5. Recuento: Hay cinco ecuaciones numeradas y 5 incógnitas: $[Tl^+]$, $[Br^-]$, $[Pb^{2+}]$, $[H^+]$ y $[OH^-]$

6. Resolución. Como el equilibrio K_w no influye en los productos de solubilidad, desechamos la ecuación *b*. Sabiendo que $[H^+] = [OH^-]$ elimina a H^+ y OH^- en el balance de cargas ***a***, el balance de cargas es equivalente al de masas. De ese modo se han eliminado dos incógnitas (H^+ y OH^-)y dos ecuaciones (*a* y *b*). Usaremos los equilibrios (2) y (3) para expresar las concentraciones metálicas en términos de $[Br^-]$. Luego sustituiremos estas expresiones en el balance de masas (1) para hallar $[Br^-]$.

$$\text{A partir de (2): } [Tl^+] = K_{ps}^{Tl}/[Br^-] \quad (4)$$
$$\text{A partir de (3): } [Pb^{2+}] = K_{ps}^{Pb}/[Br^-]^2 \quad (5)$$

Sustituyendo (4) y (5) en (1), resulta

$$[Br^-] = K_{ps}^{Tl}/[Br^-] + 2K_{ps}^{Pb}/[Br^-]^2$$

Multiplicando ambos miembros de la ecuación por $[Br]^2$ y reordenando términos resulta

$$[Br^-]^3 = K_{ps}^{Tl}[Br^-] + 2K_{ps}^{Pb} \quad (6)$$

La ecuación (6) es una ecuación cúbica que se puede resolver por tanteo. En el preciso momento en que se acaba de disolver $PbBr_2$ en agua, $[Br^-]$ = 0,016 M (resolviendo la ecuación $(x)(2x)^2 = K_{ps}^{Pb}$). Resolvemos la ecuación (6) haciendo $[Br^-]$ = 0,016 en el segundo miembro, y despejando Br^- en el primer miembro. Después ajustamos $[Br^-]$ aumentándolo o disminuyéndolo en el segundo miembro hasta que resulte una igualdad. La solución es $[Br^-] = 0{,}016_2$ M.

Capítulo 10

10-A. pH $= -\log \mathcal{A}_{H^+}$. Para $\mathcal{A}_{H^+}\mathcal{A}_{OH^-} = K_w \Rightarrow \mathcal{A}_{H^+} = K_w/\mathcal{A}_{OH^-}$. Para NaOH, $[OH^-]$ $1{,}0 \times 10^{-2}$ M $= 1{,}0 \times 10^{-2}$ M y $\gamma_{OH^-} = 0{,}900$. (Usando la tabla 8.1, con fuerza iónica = 0,010 M.)

$$\mathcal{A}_{H^+} = \frac{K_w}{[OH^-]\gamma_{OH^-}} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{(1{,}0 \times 10^{-2})(0{,}900)} = 1{,}11 \times 10^{-12}$$
$$\Rightarrow \text{pH} = -\log \mathcal{A}_{H^+} = 11{,}95$$

10-B. ***a)*** Balance de cargas: $[H^+] = [OH^-] + [Br^-]$
Balance de masas: $[Br^-] = 1{,}0 \times 10^{-8}$ M
Equilibrio: $[H^+][OH^-] = K_w$

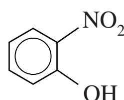
Haciendo $[H^+] = x$ y $[Br^-] = 1{,}0 \times 10^{-8}$ M, el balance de cargas nos dice que $[OH^-] = x - 1{,}0 \times 10^{-8}$. Introduciendo esta expresión en el equilibrio K_w resulta

$$(x)(x - 1{,}0 \times 10^{-8}) = 1{,}0 \times 10^{-14}$$
$$\Rightarrow x = 1{,}0_5 \times 10^{-7}\text{ M}$$
$$\Rightarrow \text{pH} = 6{,}98$$

b) Balance de cargas: $[H^+] = [OH^-] + 2[SO_4^{2-}]$
Balance de masas: $[SO_4^{2-}] = 1{,}0 \times 10^{-8}$ M
Equilibrio: $[H^+][OH^-] = K_w$

Igual que antes, escribiendo $[H^+] = x$ y $[SO_4^{2-}] = 1{,}0 \times 10^{-8}$ M resulta $[OH^-] = x - 2{,}0 \times 10^{-8}$ y $[H^+][OH^-] = (x)[x - (2{,}0 \times 10^{-8})] = 1{,}0 \times 10^{-14} \Rightarrow x = 1{,}10 \times 10^{-7}$ M $\Rightarrow$ pH = 6,96.

10-C.



2-Nitrofenol $C_6H_5NO_3$ MF = 139,109 $K_a = 6{,}2 \times 10^{-8}$

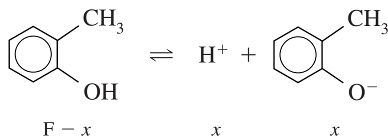
$$F_{HA}\text{ (concentración formal)} = \frac{1{,}23\text{ g}/(139{,}109\text{ g/mol})}{0{,}250\text{ L}} = 0{,}035\,4\text{ M}$$



$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$
$$F - x \quad x \quad x$$

$$\frac{x^2}{0{,}035\,4 - x} = 6{,}2 \times 10^{-8}$$
$$\Rightarrow x = 4{,}7 \times 10^{-5}\text{ M}$$
$$\Rightarrow \text{pH} = -\log x = 4{,}33$$

10-D.



$$F - x \qquad x \qquad x$$

Pero $[H^+] = 10^{-\text{pH}} = 8{,}9 \times 10^{-7}\text{ M} \Rightarrow [A^-] = 8{,}9 \times 10^{-7}$ M y $[HA] = 0{,}010 - [H^+] = 0{,}010$,

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(8{,}9 \times 10^{-7})^2}{0{,}010} = 7{,}9 \times 10^{-11} \Rightarrow pK_a = 10{,}10$$

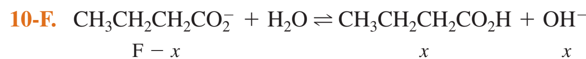
10-E. Si $[HA] \to 0$, pH $\to 7$, Si pH = 7,

$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K_a \Rightarrow [A^-] = \frac{K_a}{[H^+]}[HA] = \frac{10^{-5{,}00}}{10^{-7{,}00}} = 100[HA]$$

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[HA] + [A^-]} = \frac{100[HA]}{[HA] + 100[HA]} = \frac{100}{101} = 99\%$$

Si $pK_a = 9{,}00$, resulta que $\alpha = 0{,}99\%$.

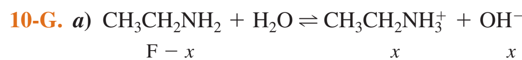
10-F.



$$CH_3CH_2CH_2CO_2^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3CH_2CH_2CO_2H + OH^-$$
$$F - x \qquad x \qquad x$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = 6{,}58 \times 10^{-10}$$
$$\frac{x^2}{F - x} = K_b \Rightarrow x = 5{,}7_4 \times 10^{-6}\text{ M}$$
$$\text{pH} = -\log\left(\frac{K_w}{x}\right) = 8{,}76$$

10-G. ***a)***

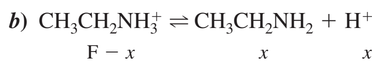


$$CH_3CH_2NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3CH_2NH_3^+ + OH^-$$
$$F - x \qquad x \qquad x$$

Porque pH = 11,80, $[OH^-] = K_w/10^{-\text{pH}} = 6{,}3 \times 10^{-3}\text{ M} = [BH^+]$. $[B] = F - x = 0{,}094$ M.

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{(6{,}3 \times 10^{-3})^2}{0{,}094} = 4{,}2 \times 10^{-4}$$

b)



$$CH_3CH_2NH_3^+ \rightleftharpoons CH_3CH_2NH_2 + H^+$$
$$F - x \qquad x \qquad x$$

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = 2{,}4 \times 10^{-11}$$
$$\frac{x^2}{F - x} = K_a \Rightarrow x = 1{,}5_5 \times 10^{-6}\text{ M}$$
$$\Rightarrow \text{pH} = 5{,}81$$

10-H.

Compuesto	pK_a (para el ácido conjugado)
amoniaco	9,24 ← es el más adecuado, porque su pK_a es el más cercano al pH
anilina	4,60
hidracina	8,48
piridina	5,23

10-I. pH = 4,25 + log 0,75 = 4,13

10-J. ***a)*** $\text{pH} = pK_a + \log\frac{[B]}{[BH^+]}$

$$= 8{,}20 + \log\frac{[(1{,}00\text{ g})/(74{,}081\text{ g/mol})]}{[(1{,}00\text{ g})/(110{,}542\text{ g/mol})]} = 8{,}37$$

b) $\text{pH} = pK_a + \log\frac{\text{mol B}}{\text{mol BH}^+}$

$$8{,}00 = 8{,}20 + \log\frac{\text{mol B}}{(1{,}00\text{ g})/(110{,}542\text{ g/mol})}$$

$\Rightarrow$ mol B = 0,005 708 = 0,423 g de amida de glicina

c)

	B	+	H^+	→	BH^+
moles iniciales:	0,013 498		0,000 500		0,009 046
moles finales:	0,012 998		—		0,009 546

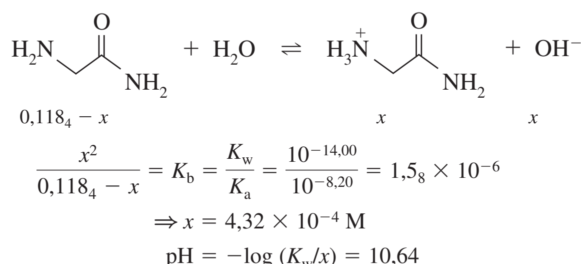
$$\text{pH} = 8{,}20 + \log\left(\frac{0{,}012\,998}{0{,}009\,546}\right) = 8{,}33$$

***d*)**

	BH^+	+ OH^-	$\rightarrow$ B
moles iniciales:	0,009 546	0,001 000	0,012 998
moles finales:	0,008 546	—	0,013 998

$$pH = 8{,}20 + \log\left(\frac{0{,}013\ 998}{0{,}008\ 546}\right) = 8{,}41$$

e*)** La disolución ***a contiene 9,046 mmol de hidrocloruro de amida de glicina y 13,498 mmol de amida de glicina. Ahora se añaden 9,046 mmol de OH, que convertirán todo el hidrocloruro de amida de glicina en amida de glicina. La nueva disolución contiene 9,046 + 13,498 = 22,544 mmol de amida de glicina en 190,46 mL. La concentración de amida de glicina es (22,544 mmol)/(190,46 mL) = $0{,}118_4$ M. El pH está determinado por la hidrólisis de la amida de glicina:



$$\frac{x^2}{0{,}118_4 - x} = K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14{,}00}}{10^{-8{,}20}} = 1{,}5_8 \times 10^{-6}$$

$$\Rightarrow x = 4{,}32 \times 10^{-4}\ M$$

$$pH = -\log(K_w/x) = 10{,}64$$

10-K. La reacción de la fenilhidracina con agua es:



$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^- \quad K_b$$

Como sabemos que el pH es igual a 8,13; podemos hallar $[OH^-]$.

$$[OH^-] = \frac{\mathcal{A}_{OH^-}}{\gamma_{OH^-}} = \frac{K_w/10^{-pH}}{\gamma_{OH^-}} = 1{,}78 \times 10^{-6}\ M$$

(utilizando $\gamma_{OH^-} = 0{,}76$ por $\mu = 0{,}10$ M)

$$K_b = \frac{[BH^+]\gamma_{BH^+}[OH^-]\gamma_{OH^-}}{[B]\gamma_B}$$

$$= \frac{(1{,}78 \times 10^{-6})(0{,}80)(1{,}78 \times 10^{-6})(0{,}76)}{[0{,}010 - (1{,}78 \times 10^{-6})](1{,}00)}$$

$$= 1{,}93 \times 10^{-10}$$

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = 5{,}19 \times 10^{-5} \Rightarrow pK_a = 4{,}28$$

Para hallar K_b, usamos la igualdad $[BH^+] = [OH^-]$.

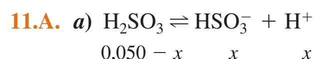
10-L. Se usa Buscar Objetivo para variar la celda B5 hasta que la celda D4 sea igual a K_a. La muestra que $[H^+] = 4{,}236 \times 10^{-3}$ (celda B5) y pH = 2,37 en la celda B8.

	A	B	C	D	E
1	Ka =	0,0031623		Cociente de reacción	
2	Kw =	1,00E-14		para Ka =	
3	FHA =	0,03		[H+][A-]/[HA] =	
4	FA =	0,015		0,0031623	
5	[H+] =	4,236E-03		← solución Buscar objetivo	
6	[OH-] =	2,361E-12		D4 = H*(FA+H-OH)/(FHA-H+OH)	
7				B1 = 10^-2,5	
8	pH =	2,3730833		B6 = Kw/H	B8 = -log(H)

Si hiciéramos este problema manualmente con la aproximación de que lo que mezclamos es lo que se obtiene $[H^+] = K_a[HA]/[A^-] = 10^{-2{,}50}[0{,}030]/[0{,}015] = 0{,}006\ 32\ M \Rightarrow pH = 2{,}20$.

Capítulo 11

11.A. *a*)



$$H_2SO_3 \rightleftharpoons HSO_3^- + H^+$$
$$0{,}050 - x \qquad x \qquad x$$

$$\frac{x^2}{0{,}050 - x} = K_1 = 1{,}23 \times 10^{-2}$$

$$\Rightarrow x = 1{,}94 \times 10^{-2}$$

$$[HSO_3^-] = [H^+] = 1{,}94 \times 10^{-2}\ M$$

$$\Rightarrow pH = 1{,}71$$

$$[H_2SO_3] = 0{,}050 - x = 0{,}031\ M$$

$$[SO_3^{2-}] = \frac{K_2[HSO_3^-]}{[H^+]} = K_2$$

$$= 6{,}6 \times 10^{-8}\ M$$

***b*)**

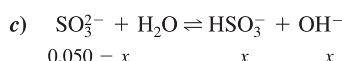
$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2(0{,}050) + K_1K_w}{K_1 + (0{,}050)}} = 2{,}55 \times 10^{-5} \Rightarrow pH = 4{,}59$$

$$[H_2SO_3] = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{K_1} = \frac{(2{,}55 \times 10^{-5})(0{,}050)}{1{,}23 \times 10^{-2}} = 1{,}0 \times 10^{-4}\ M$$

$$[SO_3^{2-}] = \frac{K_2[HSO_3^-]}{[H^+]} = 1{,}3 \times 10^{-4}\ M$$

$$[HSO_3^-] = 0{,}050\ M$$

***c*)**



$$SO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + OH^-$$
$$0{,}050 - x \qquad\qquad x \qquad x$$

$$\frac{x^2}{0{,}050 - x} = K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = 1{,}52 \times 10^{-7}$$

$$[HSO_3^-] = x = 8{,}7 \times 10^{-5}\ M$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{x} = 1{,}15 \times 10^{-10}\ M$$

$$\Rightarrow pH = 9{,}94$$

$$[SO_3^{2-}] = 0{,}050 - x = 0{,}050\ M$$

$$[H_2SO_3] = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{K_1} = 8{,}1 \times 10^{-13}$$

11.B. *a*)

$$pH = pK_2\ (\text{por } H_2CO_3) + \log\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

$$10{,}80 = 10{,}329 + \log\frac{(4{,}00/138{,}206)}{(x/84{,}007)}$$

$$\Rightarrow x = 0{,}822\ g$$

***b*)**

	CO_3^{2-}	+ H^+	$\rightarrow$ HCO_3^-
Moles iniciales:	$0{,}028\ 9_4$	0,010 0	0,009 78
Moles finales:	$0{,}018\ 9_4$	—	$0{,}019\ 7_8$

$$pH = 10{,}329 + \log\frac{0{,}018\ 9_4}{0{,}019\ 7_8} = 10{,}31$$

***c*)**

	CO_3^{2-}	+ H^+	$\rightarrow$ HCO_3^-
Moles iniciales:	$0{,}028\ 9_4$	x	—
Moles finales:	$0{,}028\ 9_4 - x$	—	x

$$10{,}00 = 10{,}329 + \log\frac{0{,}028\ 9_4 - x}{x}$$

$$\Rightarrow x = 0{,}019\ 7\ mol$$

$$\Rightarrow \text{volumen} = \frac{0{,}019\ 7\ mol}{0{,}320\ M} = 61{,}6\ mL$$

11.C. $H_2C_2O_4$: MF = 90,035, por tanto, 3,38 g = 0,037 5 mol.



$$H_2Ox \xrightarrow{OH^-} HOx^- \xrightarrow{OH^-} Ox^{2-}$$

El pH de HOx^- vale aproximadamente $\frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = 2{,}76$. A pH 2,40 las especies predominantes serán H_2Ox y HOx.

	H_2Ox	+	OH^-	→	HOx^-	+	H_2O
Moles iniciales:	0,037 5		x		—		—
Moles finales:	0,037 5 − x		—		x		—

$$pH = pK_1 + \log \frac{[HOx^-]}{[H_2Ox]}$$

$$2{,}40 = 1{,}252 + \log \frac{x}{0{,}037\,5 - x}$$

$$x = 0{,}035\,0 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow \text{volumen} = \frac{0{,}035\,0 \text{ mol}}{0{,}800 \text{ M}} = 43{,}8 \text{ mL}$$

(Advertir que este problema implica un pH bastante bajo, y en este caso son más apropiadas las ecuaciones 10.20 y 10.21.)

11.D. ***a***) Llamando a las tres formas de glutamina H_2G^+, HG y G^-, la forma que se muestra es HG.

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2(0{,}010) + K_1K_w}{K_1 + 0{,}010}}$$

$$= 1{,}9_9 \times 10^{-6} \Rightarrow pH = 5{,}70$$

b) Llamando a las cuatro formas de la cisteína, H_3C^+, H_2C, HC^- y C^{2-}, la forma que se muestra es HC^-.

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_2K_3(0{,}010) + K_2K_w}{K_2 + 0{,}010}}$$

$$= 2{,}8_1 \times 10^{-10} \Rightarrow pH = 9{,}55$$

c) Llamando a las cuatro formas de la arginina H_3A^{2+}, H_2A^+, HA y A^-, la forma que se muestra es HA.

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_2K_3(0{,}010) + K_2K_w}{K_2 + 0{,}010}}$$

$$= 3{,}6_8 \times 10^{-11} \Rightarrow pH = 10{,}43$$

11.E.

	pH 9,00	pH 11,00
Especie principal:	OH, OH	O^-, OH
Especie secundaria:	O^-, OH	O^-, O^-
Porcentaje en la forma mayoritaria:	66,5%	52,9%

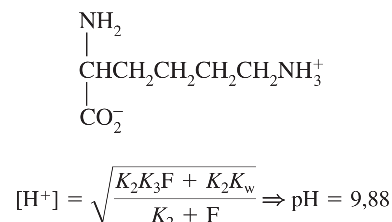
El porcentaje de la forma mayoritaria se calculó con las fórmulas para α_{H_2A} (ecuación 11.19 a pH 9,00) y α_{HA^-} (ecuación 11.20 a pH 11,00).

11.F.

	pH 9,0	pH 10,0
Forma predominante:	NH_3^+–$CHCH_2CH_2CO_2^-$–CO_2^-	NH_2–$CHCH_2CH_2CO_2^-$–CO_2^-
Forma secundaria:	NH_2–$CHCH_2CH_2CO_2^-$–CO_2^-	NH_3^+–$CHCH_2CH_2CO_2^-$–CO_2^-

	pH 9,0	pH 10,0
Forma predominante:	NH_3^+–$CHCH_2$–C_6H_4–OH, CO_2^-	NH_2–$CHCH_2$–C_6H_4–OH, CO_2^-
Forma secundaria:	NH_2–$CHCH_2$–C_6H_4–OH, CO_2^-	NH_2–$CHCH_2$–C_6H_4–O^-, CO_2^-

11.G. El pH isoiónico es el pH de una disolución de lisina neutra pura, que es



NH_2–$CHCH_2CH_2CH_2CH_2NH_3^+$–CO_2^-

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_2K_3F + K_2K_w}{K_2 + F}} \Rightarrow pH = 9{,}88$$

11.H. Sabemos que es punto isoeléctrico estará cerca de $\frac{1}{2}(pK_2 + pK_3) \approx 9{,}88$. A este pH, la fracción de lisina en la forma H_3L^{2+} es despreciable. Por tanto, la condición de electroneutralidad se reduce a $[H_2L^+] = [L^-]$, a la que se aplica la expresión pH isoeléctrico $= \frac{1}{2}(pK_2 + pK_3) = 9{,}88$.

Capítulo 12

12.A. La reacción de valoración es $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ y $V_e = 5{,}00$ mL. A continuación se dan tres cálculos representativos

$$\text{A } 1{,}00 \text{ mL: } [OH^-] = \left(\frac{4{,}00}{5{,}00}\right)(0{,}010\,0)\left(\frac{50{,}00}{51{,}00}\right)$$

$$= 0{,}007\,84 \text{ M}$$

$$pH = -\log\left(\frac{K_w}{[OH^-]}\right) = 11{,}89$$

A 5,00 mL: $H_2O \rightleftharpoons \underset{x}{H^+} + \underset{x}{OH^-}$

$$x^2 = K_w \Rightarrow x = 1{,}0 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$pH = -\log x = 7{,}00$$

A 5,01 mL: $[H^+] = \left(\frac{0,01}{55,01}\right)(0,100)$

$$= 1,82 \times 10^{-5}\ \text{M} \Rightarrow \text{pH} = 4,74$$

V_a (mL)	pH	V_a	pH	V_a	pH
0,00	12,00	4,50	10,96	5,10	3,74
1,00	11,89	4,90	10,26	5,50	3,05
2,00	11,76	4,99	9,26	6,00	2,75
3,00	11,58	5,00	7,00	8,00	2,29
4,00	11,27	5,01	4,74	10,00	2,08

12.B. La reacción de valoración es $HCO_2H + OH^- \rightarrow HCO_2^- + H_2O$ y $V_e = 50,0$ mL. Para el ácido fórmico, $K_a = 1,80 \times 10^{-4}$. Cuatro cálculos representativos son:

A 0,0 mL: $\quad HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$

$\quad 0,050\,0 - x \quad x \quad x$

$$\frac{x^2}{0,050\,0 - x} = K_a \Rightarrow x = 2,91 \times 10^{-3}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 2,54$$

A 48,0 mL:

	HA	+	OH^-	$\rightarrow$	A^-	+	H_2O
Inicial:	50		48		—		—
Final:	2		—		48		48

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]} = 3,745 + \log\frac{48,0}{2,0} = 5,13$$

A 50,0 mL: $\quad A^- + H_2O \overset{K_b}{\rightleftharpoons} HA + OH^-$

$\quad F - x \qquad x \qquad x$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} \quad \text{y} \quad F = \left(\frac{50}{100}\right)(0,05)$$

$$\frac{x^2}{0,025\,0 - x} = 5,56 \times 10^{-11} \Rightarrow x = 1,18 \times 10^{-6}\ \text{M}$$

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{K_w}{x}\right) = 8,07$$

A 60,0 mL: $[OH^-] = \left(\frac{10,0}{110,0}\right)(0,050\,0)$

$$= 4,55 \times 10^{-3}\ \text{M} \Rightarrow \text{pH} = 11,66$$

V_b (mL)	pH	V_b	pH	V_b	pH
0,0	2,54	45,0	4,70	50,5	10,40
10,0	3,14	48,0	5,13	51,0	10,69
20,0	3,57	49,0	5,44	52,0	10,99
25,0	3,74	49,5	5,74	55,0	11,38
30,0	3,92	50,0	8,07	60,0	11,66
40,0	4,35				

12.C. La reacción de valoración es $B + H^+ \rightarrow BH^+$ y $V_e = 50,0$ mL. Algunos cálculos representativos son:

A $V_a = 0,0$ mL: $\quad B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$

$\quad 0,100 - x \qquad x \qquad x$

$$\frac{x^2}{0,100 - x} = 2,6 \times 10^{-6} \Rightarrow x = 5,09 \times 10^{-4}$$

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{K_w}{x}\right) = 10,71$$

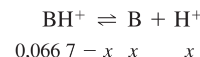
A $V_a = 20,0$ mL:

	B	+	H^+	$\rightarrow$	BH^+
Inicial:	50,0		20,0		—
Final:	30,0		—		20,0

$$\text{pH} = \text{p}K_a\ (\text{para } BH^+) + \log\frac{[B]}{[BH^+]}$$

$$= 8,41 + \log\frac{30,0}{20,0} = 8,59$$

A $V_a = V_e = 50,0$ mL: todo B se ha convertido en su ácido conjugado BH^+. La concentración formal de BH^+ es $\left(\frac{100}{150}\right)(0,100) = 0,066\,7$ M. El pH está determinado por la reacción


$$BH^+ \rightleftharpoons B + H^+$$

$\quad 0,066\,7 - x \quad x \quad x$

$$\frac{x^2}{0,066\,7 - x} = K_a = \frac{K_w}{K_b} \Rightarrow x = 1,60 \times 10^{-5} \Rightarrow \text{pH} = 4,80$$

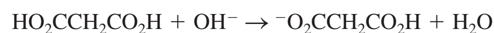
A $V_a = 51,0$ mL: hay un exceso de H^+:

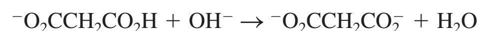
$$[H^+] = \left(\frac{1,0}{151,0}\right)(0,200) = 1,32 \times 10^{-3}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 2,88$$

V_a (mL)	pH	V_a	pH	V_a	pH
0,0	10,71	30,0	8,23	50,0	4,80
10,0	9,01	40,0	7,81	50,1	3,88
20,0	8,59	49,0	6,72	51,0	2,88
25,0	8,41	49,9	5,71	60,0	1,90

12.D. Las reacciones de valoración son


$$HO_2CCH_2CO_2H + OH^- \rightarrow {}^-O_2CCH_2CO_2H + H_2O$$


$${}^-O_2CCH_2CO_2H + OH^- \rightarrow {}^-O_2CCH_2CO_2^- + H_2O$$

y los puntos de equivalencia se presentan en 25,0 y 50,0 mL. Designaremos al ácido malónico comoH_2M.

A 0,0 mL: $\quad H_2M \rightleftharpoons H^+ + HM^-$

$\quad 0,050\,0 - x \quad x \quad x$

$$\frac{x^2}{0,050\,0 - x} = K_1 \Rightarrow x = 7,75 \times 10^{-3}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 2,11$$

A 8,0 mL:

	H_2M	+	OH^-	$\rightarrow$	HM^-	+	H_2O
Inicial:	25		8		—		—
Final:	17		—		8		—

$$\text{pH} = \text{p}K_1 + \log\frac{[HM^-]}{[H_2M]} = 2,847 + \log\frac{8}{17}$$

$$= 2,52$$

A 12,5 mL: $V_b = \frac{1}{2}V_e \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_1 = 2,85$

A 19,3 mL:

	H_2M	+	OH^-	$\rightarrow$	HM^-	+	H_2O
Inicial:	25		19,3		—		—
Final:	5,7		—		19,3		—

$$\text{pH} = \text{p}K_1 + \log\frac{19,3}{5,7} = 3,38$$

A 25,0 mL: en el primer punto de equivalencia, H_2M se ha convertido en M^{2-}:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2F + K_1K_w}{K_1 + F}}$$

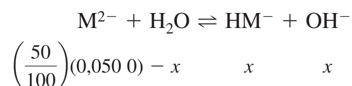
donde $F = \left(\frac{50}{75}\right)(0{,}050\ 0) = 0{,}033\ 3$ M.

$$[H^+] = 5{,}23 \times 10^{-5}\ M \Rightarrow pH = 4{,}28$$

A 37,5 mL: $V_b = \frac{3}{2}V_e \Rightarrow pH = pK_2 = 5{,}70$

A 50,0 mL: en el segundo punto de equivalencia, H_2M se ha convertido en M^{2-}:

$$M^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HM^- + OH^-$$



$$\left(\frac{50}{100}\right)(0{,}050\ 0) - x \qquad x \qquad x$$

$$\frac{x^2}{0{,}025\ 0 - x} = K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}}$$

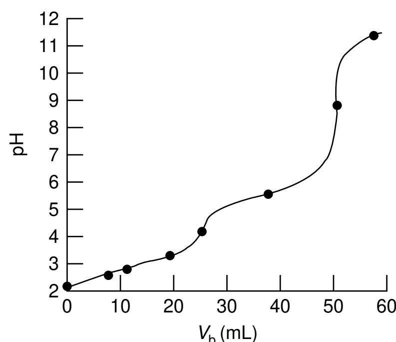
$$\Rightarrow x = 1{,}12 \times 10^{-5}\ M$$

$$\Rightarrow pH = -\log\left(\frac{K_w}{x}\right) = 9{,}05$$

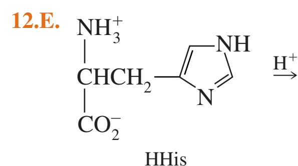
A 56,3 mL: hay un exceso de 6,3 mL de NaOH.

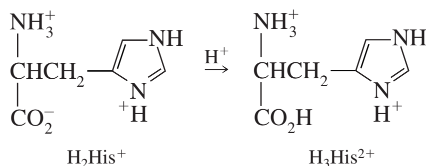
$$[OH^-] = \left(\frac{6{,}3}{106{,}3}\right)(0{,}100) = 5{,}93 \times 10^{-3}\ M$$

$$\Rightarrow pH = 11{,}77$$



12.E.





Los puntos de equivalencia se presentan a 25,0 y 50,0 mL.

A 0 mL: HHis es la segunda forma intermedia derivada del ácido triprótico, H_3His^{2+}.

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_2K_3(0{,}050\ 0) + K_2K_w}{K_2 + (0{,}050\ 0)}}$$

$$= 2{,}81 \times 10^{-8}\ M \Rightarrow pH = 7{,}55$$

A 4,0 mL:

	HHis	+	H^+	→	H_2His^+
Inicial:	25		4		—
Final:	21		—		4

$$pH = pK_2 + \log\frac{21}{4} = 6{,}74$$

A 12,5 mL: $pH = pK_2 = 6{,}02$.

A 25,0 mL: la histidina se ha convertido en H_2His^+ a una concentración formal $F = \left(\frac{25}{50}\right) \times (0{,}050\ 0) = 0{,}025\ 0$ M.

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2F + K_1K_w}{K_1 + F}}$$

$$= 1{,}03 \times 10^{-4} \Rightarrow pH = 3{,}99$$

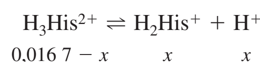
A 26,0 mL:

	H_2His^+	+	H^+	→	H_3His^{2+}
Inicial:	25		1		—
Final:	24		—		1

$$pH = pK_1 + \log\frac{24}{1} = 3{,}08$$

A 50,0 mL: la histidina se ha convertido en H_3His a una concentración formal $F = \left(\frac{25}{75}\right)(0{,}050\ 0) = 0{,}016\ 7$ M.

$$H_3His^{2+} \rightleftharpoons H_2His^+ + H^+$$



$$0{,}016\ 7 - x \qquad x \qquad x$$

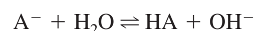
$$\frac{x^2}{0{,}016\ 7 - x} = K_1 \Rightarrow x = 0{,}010\ 8\ M \Rightarrow pH = 1{,}97$$

12.F. Figura 12.1: azul de bromotimol: azul ⟶ amarillo
Figura 12.2: azul de timol: amarillo ⟶ azul
Figura 12.3: timolftaleína: incoloro ⟶ azul

12.G. La reacción de valoración es $HA + OH^- \longrightarrow A^- + H_2O$. Se necesita un mol de NaOH para reaccionar con un mol de HA. Por tanto, la concentración formal de A^- en el punto de equivalencia es

$$\underbrace{\left(\frac{27{,}63}{127{,}63}\right)}_{\text{Factor de dilución para NaOH}} \times \underbrace{(0{,}093\ 81)}_{\text{Concentración inicial del NaOH}} = 0{,}020\ 31\ M$$

Como el pH es 10,99, $[OH^-] = 9{,}77 \times 10^{-4}$, y podemos escribir



$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{(9{,}77 \times 10^{-4})^2}{0{,}020\ 31 - (9{,}77 \times 10^{-4})}$$

$$= 4{,}94 \times 10^{-5}$$

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = 2{,}03 \times 10^{-10} \Rightarrow pK_a = 9{,}69$$

Para el punto 19.47, tenemos

	HA	+	OH^-	→	A^-	+	H_2O
Inicial:	27,63		19,47		—		—
Final:	8,16		—		19,47		—

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]} = 9{,}69 + \log\frac{19{,}47}{8{,}16}$$

$$= 10{,}07$$

12.H. Cuando $V_b = \frac{1}{2}V_e$, entonces [HA] = [A⁻] = 0,033 3 M (usando una corrección para la dilución por NaOH). [Na⁺] = 0,033 3 M, también. Fuerza iónica = 0,033 3 M.

$$pK_a = pH - \log\frac{[A^-]\gamma_{A^-}}{[HA]\gamma_{HA}}\left(\begin{array}{c}\text{de la}\\ \text{ecuación 10.18}\end{array}\right)$$

$$= 4{,}62 - \log\frac{(0{,}033\,3)(0{,}854)}{(0{,}033\,3)(1{,}00)} = 4{,}69$$

El coeficiente de actividad de A^- se halló por interpolación en la tabla 8.1.

12.I. ***a)*** En la hoja de cálculo se muestran las derivadas. En el gráfico de la primera derivada, el máximo se encuentra en las proximidades de 119 mL. En la figura 12.7, la representación de la derivada segunda muestra un punto final a 118,9 μL.

b) La columna G en la hoja de cálculo da $V_b(10^{-pH})$. En un gráfico de $V_b(10^{-pH})$ frente a V_b los puntos desde 113 a 117 μL dan una línea recta cuya pendiente es $-1{,}178 \times 10^6$ y cuya abscisa en el origen (punto final) es 118,7 μL.

12.J. ***a)*** El pH 9,6 se encuentra pasado el punto de equivalencia, viniendo dado el volumen en exceso (V) por

$$[OH^-] = 10^{-4,4} = (0{,}100\,0\ M)\frac{V}{50{,}00 + 10{,}00 + V}$$

$$\Rightarrow V = 0{,}024\ mL$$

b) El pH 8,8 está antes del punto de equivalencia:

$$8{,}8 = 6{,}15 + \log\frac{[A^-]}{[HA]} \Rightarrow \frac{[A^-]}{[HA]} = 446{,}7$$

Reacción de valoración:	HA	+	OH^-	→	A^-	+	H_2O
Cantidades relativas iniciales:	10		V		—		—
Cantidades relativas finales:	$10 - V$		—		V		—

Para alcanzar una relación [A⁻]/[HA] = 446,7, se necesitan $V/(10 - V) = 446{,}7 \Rightarrow V = 9{,}978$ mL. El error de indicador es 10 − 9,978 = 0,022 mL.

12.K. ***a)*** $A = 2\,080[HIn] + 14\,200[In^-]$

b) $[HIn] = x$; $[In^-] = 1{,}84 \times 10^{-4} - x$

$$A = 0{,}868$$
$$= 2\,080x + 14\,200(1{,}84 \times 10^{-4} - x)$$
$$\Rightarrow x = 1{,}44 \times 10^{-4}\ M$$

$$pK_a = pH - \log\frac{[In^-]}{[HIn]}$$
$$= 6{,}23 - \log\frac{(1{,}84 \times 10^{-4}) - (1{,}44 \times 10^{-4})}{1{,}44 \times 10^{-4}}$$
$$= 6{,}79$$

Capítulo 13

13.A. Por cada mol de K^+ que reacciona en la primera reacción, se producen 4 moles de EDTA en la segunda reacción.

Moles de EDTA = moles de Zn^{2+} usados en la valoración.

$$[K^+] = \frac{\frac{1}{4}(\text{moles de } Zn^{2+})}{\text{volumen de la muestra original}}$$
$$= \frac{\frac{1}{4}[28{,}73\ (\pm 0{,}03)][0{,}043\,7\ (\pm 0{,}000\,1)]}{250{,}0\ (\pm 0{,}1)}$$
$$= \frac{[\frac{1}{4}(\pm 0\%)][28{,}73\ (\pm 0{,}104\%)][0{,}043\,7\ (\pm 0{,}229\%)]}{250{,}0\ (\pm 0{,}040\,0\%)}$$
$$= 1{,}256\ (\pm 0{,}255\%) \times 10^{-3}\ M$$
$$= 1{,}256\ (\pm 0{,}003)\ mM$$

	A	B	C	D	E	F	G
1	Derivadas de la curva de valoración						
2							
3			Derivada primera		Derivada segunda		
4	μL NaOH	pH	μL	Derivada	μL	Derivada	Vb*10^-pH
5	107	6,921					
6	110	7,117	108,5	6,533E-02			
7	113	7,359	111,5	8,067E-02	110	5,11E-03	4,94E-06
8	114	7,457	113,5	9,800E-02	112,5	8,67E-03	3,98E-06
9	115	7,569	114,5	1,120E-01	114	1,40E-02	3,10E-06
10	116	7,705	115,5	1,360E-01	115	2,40E-02	2,29E-06
11	117	7,878	116,5	1,730E-01	116	3,70E-02	1,55E-06
12	118	8,090	117,5	2,120E-01	117	3,90E-02	9,59E-07
13	119	8,343	118,5	2,530E-01	118	4,10E-02	5,40E-07
14	120	8,591	119,5	2,480E-01	119	-5,00E-03	3,08E-07
15	121	8,794	120,5	2,030E-01	120	-4,50E-02	1,94E-07
16	122	8,952	121,5	1,580E-01	121	-4,50E-02	1,36E-07
17							
18	C6 = (A6+A5)/2			E7 = (C7+C6)/2		G7 = A7*10^-B7	
19	D6 = (B6-B5)/(A6.A5)			F7 = (D7-D6)/(C7-C6)			

Hoja de cálculo del ejercicio 12.I.

13.B. Fe^{3+} total + Cu^{2+} en 25,00 mL =(16,06 mL) × (0,050 83 M) = 0,816 3 mmol.

Segunda valoración:

mmoles de EDTA usados: (25,00)(0,050 83) =	1,270 8
mmoles de Pb^{2+} necesarios: (19,77)(0,018 83) =	0,372 3
mmoles de Fe^{3+} presentes: (diferencia)	0,898 5

Como se necesitan 50,00 mL del problema en la segunda valoración, los mmoles de Fe^{3+} que hay en 25,00 mL son 0,4492. Los mmoles de Cu^{2+} en 25,00 mL son 0,816 3 − 0,449 2 = 0,367 1 mmol/25,00 mL =0,014 68 M.

13.C. Designando la concentración total de EDTA libre como [EDTA], podemos escribir

$$K_f' = \frac{[CuY^{2-}]}{[Cu^{2+}][EDTA]} = \alpha_{Y^{4-}}K_f = (3,7 \times 10^{-7})(10^{18,80}) = 2,3 \times 10^{12}$$

He aquí algunos cálculos representativos:

A 0,1 mL:

$$[EDTA] = \left(\frac{25,0 - 0,1}{25,0}\right)(0,040\ 0)\left(\frac{50,0}{50,1}\right) = 0,039\ 8\ M$$

$$[CuY^{2-}] = \left(\frac{0,1}{50,1}\right)(0,080\ 0) = 1,60 \times 10^{-4}\ M$$

$$[Cu^{2+}] = \frac{[CuY^{2-}]}{K_f'[EDTA]} = \frac{(1,60 \times 10^{-4})}{(2,3 \times 10^{12})(0,039\ 8)} = 1,7_5 \times 10^{-15}$$

$$\Rightarrow pCu^{2+} = 14,76$$

A 25,0 mL: la concentración formal de CuY^{2-} $= \left(\frac{25,0}{75,0}\right)(0,080\ 0) = 0,026\ 7\ M$

	Cu^{2+}	+	EDTA	⇌	CuY^{2-}
Concentración inicial:	—		—		0,026 7
Concentración final:	x		x		0,026 7 − x

$$\frac{0,026\ 7 - x}{x^2} = 2,3 \times 10^{12}$$

$$\Rightarrow [Cu^{2+}] = 1,08 \times 10^{-7}\ M$$

$$\Rightarrow pCu^{2+} = 6,97$$

A 26,0 mL: $$[Cu^{2+}] = \left(\frac{1,0}{76,0}\right)(0,080\ 0) = 1,05 \times 10^{-3}\ M$$

$$\Rightarrow pCu^{2+} = 2,98$$

Resumen:

Volumen (mL)	pCu^{2+}	Volumen	pCu^{2+}
0,1	14,76	24,0	10,98
5,0	12,96	25,0	6,97
10,0	12,53	26,0	2,98
15,0	12,19	30,0	2,30
20,0	11,76		

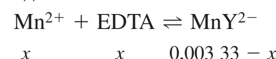
13.D.

$$HY^{3-} \rightleftharpoons H^+ + Y^{4-} \quad K_6$$
$$H_2Y^{2-} \rightleftharpoons H^+ + HY^{3-} \quad K_5$$
$$H_2Y^{2-} \rightleftharpoons 2H^+ + Y^{4-} \quad K = K_5K_6 = \frac{[H^+]^2[Y^{4-}]}{[H_2Y^{2-}]}$$

$$[H_2Y^{2-}] = \frac{[H^+]^2[Y^{4-}]}{K_5K_6} = \frac{[H^+]^2\alpha_{Y^{4-}}[EDTA]}{K_5K_6}$$

Usando los valores $[H^+] = 10^{-5,00}$, $\alpha_{Y^{4-}} = 3,7 \times 10^{-7}$ y $[EDTA] = 1,08 \times 10^{-7}$ da $[H_2Y^{2-}] = 1,0 \times 10^{-7}$ M.

13.E. ***a)*** Un volumen de Mn^{2+} precisará dos volúmenes de EDTA para alcanzar el punto de equivalencia. La concentración formal de MnY^{2-} en el punto de equivalencia es $\left(\frac{1}{3}\right)(0,010\ 0) = 0,003\ 33$ M.



$$Mn^{2+} + EDTA \rightleftharpoons MnY^{2-}$$
$$x \qquad x \qquad 0,003\ 33 - x$$

$$\frac{0,003\ 33 - x}{x^2} = \alpha_{Y^{4-}}K_f = (5,0 \times 10^{-4})10^{13,87} = 3,7 \times 10^{10}$$

$$\Rightarrow x = [Mn^{2+}] = 3,0 \times 10^{-7}\ M$$

b) Como el pH es 7,00, la *relación* $[H_3Y^-]/[H_2Y^{2-}]$ es constante durante *toda* la valoración.

$$\frac{[H_2Y^{2-}][H^+]}{[H_3Y^-]} = K_4$$

$$\Rightarrow \frac{[H_3Y^-]}{[H_2Y^{2-}]} = \frac{[H^+]}{K_4} = \frac{10^{-7,00}}{10^{-2,66}} = 4,6 \times 10^{-5}$$

13.F. K_f para $CoY^{2-} = 10^{16,31} = 2,0 \times 10^{16}$

$$\alpha_{Y^{4-}} = 0,054 \text{ a pH } 9,00$$

$$\alpha_{Co^{2+}} = \frac{1}{1 + \beta_1[C_2O_4^{2-}] + \beta_2[C_2O_4^{2-}]^2} = 6,8 \times 10^{-6}$$

(utilizando $\beta_1 = K_1 = 10^{4,69}$ y $\beta_2 = K_1K_2 = 10^{4,69} \times 10^{2,46}$)

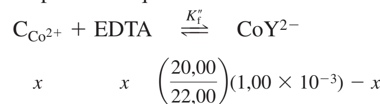
$$K_f' = \alpha_{Y^{4-}}K_f = 1,1 \times 10^{15}$$
$$K_f'' = \alpha_{Co^{2+}}\alpha_{Y^{4-}}K_f = 7,5 \times 10^{9}$$

A 0 mL: $[Co^{2+}] = \alpha_{Co^{2+}}(1,00 \times 10^{-3}) = 6,8 \times 10^{-9}\ M \Rightarrow pCo^{2+} = 8,17$

A 1,00 mL: $$C_{Co^{2+}} = \underbrace{\left(\frac{1,00}{2,00}\right)}_{\text{Fracción remanente}}\underbrace{(1,00 \times 10^{-3})}_{\text{Concentración inicial}}\underbrace{\left(\frac{20,00}{21,00}\right)}_{\text{Factor de dilución}} = 4,76 \times 10^{-4}\ M$$

$$[Co^{2+}] = \alpha_{Co^{2+}}C_{Co^{2+}} = 3,2 \times 10^{-9}\ M \Rightarrow pCo^{2+} = 8,49$$

A 2,00 mL: este es el punto de equivalencia.



$$C_{Co^{2+}} + EDTA \overset{K_f''}{\rightleftharpoons} CoY^{2-}$$
$$x \qquad x \qquad \left(\frac{20,00}{22,00}\right)(1,00 \times 10^{-3}) - x$$

$$K_f'' = \frac{9,09 \times 10^{-4} - x}{x^2}$$

$$\Rightarrow x = 3,5 \times 10^{-7}\ M = C_{Co^{2+}}$$

$$[Co^{2+}] = \alpha_{Co^{2+}}C_{Co^{2+}} = 2,4 \times 10^{-12}\ M \Rightarrow pCo^{2+} = 11,63$$

A 3,00 mL:

$$\text{concentración de exceso de EDTA} = \frac{1,00}{23,00}(1,00 \times 10^{-2}) = 4,35 \times 10^{-4}\ \text{M}$$

$$\text{concentración de CoY}^{2-} = \frac{20,00}{23,00}(1,00 \times 10^{-3}) = 8,70 \times 10^{-4}\ \text{M}$$

Conociendo [EDTA] y $[CoY^{2-}]$, podemos usar la constante de equilibrio K'_f para hallar $[Co^{2+}]$:

$$K'_f = \frac{[CoY^{2-}]}{[Co^{2+}][EDTA]} = \frac{[8,70 \times 10^{-4}]}{[Co^{2+}][4,35 \times 10^{-4}]}$$

$$\Rightarrow [Co^{2+}] = 1,8 \times 10^{-15}\ \text{M} \Rightarrow pCo^{2+} = 14,74$$

13.G. 25,0 mL de ácido iminodiacético 0,120 M = 3,00 mmol
25,0 mL de 0,050 0 M Cu^{2+} = 1,25 mmol

	Cu^{2+}	+	2 Ácido iminodiacético	⇌	CuX_2^{2-}
Milimoles iniciales:	1,25		3,00		—
Milimoles finales:	—		0,50		1,25

$$\frac{[CuX_2^{2-}]}{[Cu^{2+}][X^{2-}]^2} = K_f$$

$$\frac{[1.25/50,0]}{[Cu^{2+}][(0,50/50,0)(4,6 \times 10^{-3})]^2} = 3,5 \times 10^{16}$$

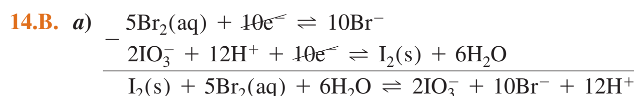
$$\Rightarrow [Cu^{2+}] = 3,4 \times 10^{-10}\ \text{M}$$

Capítulo 14

14.A. El voltaje de la célula será 1,35 V, porque todas las actividades valen 1.

$I = P/E = 0,010\,0\ \text{W}/1,35\ \text{V} = 7,41 \times 10^{-3}\ \text{C/s}$
$(7,41 \times 10^{-3}\ \text{C/s})/(9,649 \times 10^4\ \text{C/mol})$
$= 7,68 \times 10^{-8}\ \text{mol e}^-/\text{s} = 2,42\ \text{mol e}^-/365\ \text{días}$
$= 1,21\ \text{mol HgO}/365\ \text{días} = 0,262\ \text{kg HgO}$
$= 0,578\ \text{lb}$

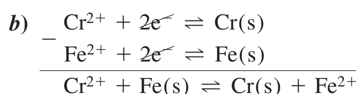
14.B. ***a)***



$5Br_2(aq) + 10e^- \rightleftharpoons 10Br^-$
$-\ 2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftharpoons I_2(s) + 6H_2O$
$I_2(s) + 5Br_2(aq) + 6H_2O \rightleftharpoons 2IO_3^- + 10Br^- + 12H^+$

$E^\circ_+ = 1,098\ \text{V}$
$E^\circ_- = 1,210\ \text{V}$
$E^\circ = 1,098 - 1,210 = -0,112\ \text{V}$
$K = 10^{10(-0,112)/0,059\,16} = 1 \times 10^{-19}$

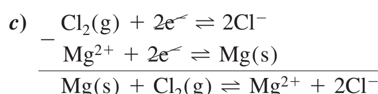
b)



$Cr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cr(s)$
$-\ Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$
$Cr^{2+} + Fe(s) \rightleftharpoons Cr(s) + Fe^{2+}$

$E^\circ_+ = -0,89\ \text{V}$
$E^\circ_- = -0,44\ \text{V}$
$E^\circ = -0,89 - (-0,44) = -0,45\ \text{V}$
$K = 10^{2(-0,45)/0,059\,16} = 10^{-15}$

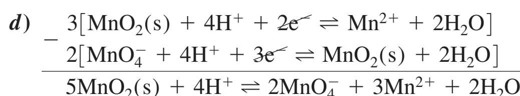
c)



$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$
$-\ Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$
$Mg(s) + Cl_2(g) \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2Cl^-$

$E^\circ_+ = 1,360\ \text{V}$
$E^\circ_- = -2,360\ \text{V}$
$E^\circ = 1,360 - (-2,360) = 3,720\ \text{V}$
$K = 10^{2(3,720)/0,059\,16} = 6 \times 10^{125}$

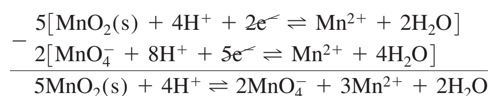
d)



$3[MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O]$
$-\ 2[MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2H_2O]$
$5MnO_2(s) + 4H^+ \rightleftharpoons 2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O$

$E^\circ_+ = 1,230\ \text{V}$
$E^\circ_- = 1,692\ \text{V}$
$E^\circ_+ = 1,230 - 1,692 = -0,462\ \text{V}$
$K = 10^{6(-0,462)/0,059\,16} = 1 \times 10^{-47}$

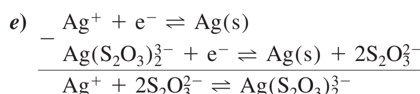
Otra forma de contestar a ***d*** es la siguiente:



$5[MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O]$
$-\ 2[MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O]$
$5MnO_2(s) + 4H^+ \rightleftharpoons 2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O$

$E^\circ_+ = 1,230\ \text{V}$
$E^\circ_- = 1,507\ \text{V}$
$E^\circ = 1,230 - 1,507 = -0,277\ \text{V}$
$K = 10^{10(-0,277)/0,059\,16} = 2 \times 10^{-47}$

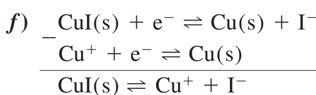
e)



$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$
$-\ Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2S_2O_3^{2-}$
$Ag^+ + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)_2^{3-}$

$E^\circ_+ = 0,799\ \text{V}$
$E^\circ_- = 0,017\ \text{V}$
$E^\circ = 0,799 - 0,017 = 0,782\ \text{V}$
$K = 10^{0,782/0,059\,16} = 2 \times 10^{13}$

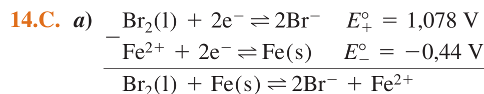
f)



$CuI(s) + e^- \rightleftharpoons Cu(s) + I^-$
$-\ Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu(s)$
$CuI(s) \rightleftharpoons Cu^+ + I^-$

$E^\circ_+ = -0,185\ \text{V}$
$E^\circ_- = 0,518\ \text{V}$
$E^\circ = -0,185 - 0,518 = -0,703\ \text{V}$
$K = 10^{-0,703/0.059\,16} = 1 \times 10^{-12}$

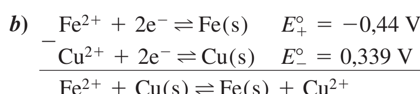
14.C. ***a)***



$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^- \quad E^\circ_+ = 1,078\ \text{V}$
$-\ Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s) \quad E^\circ_- = -0,44\ \text{V}$
$Br_2(l) + Fe(s) \rightleftharpoons 2Br^- + Fe^{2+}$

$$E = \left\{1,078 - \frac{0,059\,16}{2}\log(0,050)^2\right\} - \left\{-0,44 - \frac{0,059\,16}{2}\log\frac{1}{0,010}\right\} = 1,65\ \text{V}$$

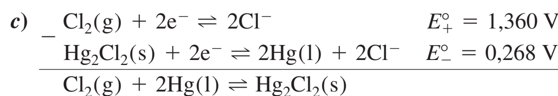
b)



$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s) \quad E^\circ_+ = -0,44\ \text{V}$
$-\ Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) \quad E^\circ_- = 0,339\ \text{V}$
$Fe^{2+} + Cu(s) \rightleftharpoons Fe(s) + Cu^{2+}$

$$E = \left\{-0,44 - \frac{0,059\,16}{2}\log\frac{1}{0,050}\right\} - \left\{0,339 - \frac{0,059\,16}{2}\log\frac{1}{0,020}\right\} = -0,77\ \text{V}$$

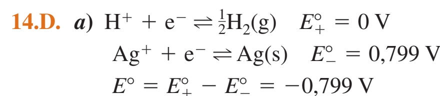
c)



$$
\begin{array}{lll}
- & Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^- & E^\circ_+ = 1{,}360\ V \\
 & Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^- & E^\circ_- = 0{,}268\ V \\
\hline
 & Cl_2(g) + 2Hg(l) \rightleftharpoons Hg_2Cl_2(s) &
\end{array}
$$

$$E = \left\{1{,}360 - \frac{0{,}059\ 16}{2} \log \frac{(0{,}040)^2}{0{,}50}\right\} - \left\{0{,}268 - \frac{0{,}059\ 16}{2} \log (0{,}060)^2\right\} = 1{,}094\ V$$

14.D. *a)*



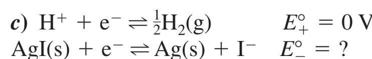
$$H^+ + e^- \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}H_2(g) \quad E^\circ_+ = 0\ V$$
$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \quad E^\circ_- = 0{,}799\ V$$
$$E^\circ = E^\circ_+ - E^\circ_- = -0{,}799\ V$$

$$E = \left\{0 - 0{,}059\ 16 \log \frac{P^{1/2}_{H_2}}{[H^+]}\right\} - \left\{0{,}799 - 0{,}059\ 16 \log \frac{1}{[Ag^+]}\right\}$$

b) $[Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[I^-]} = \frac{8{,}3 \times 10^{-17}}{0{,}10} = 8{,}3 \times 10^{-16}\ M$

$$E = \left\{0 - 0{,}059\ 16 \log \frac{\sqrt{0{,}20}}{0{,}10}\right\} - \left\{0{,}799 - 0{,}059\ 16 \log \frac{1}{8{,}3 \times 10^{-16}}\right\} = 0{,}055\ V$$

c)



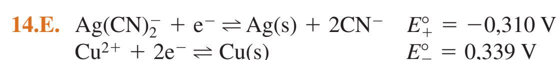
$$H^+ + e^- \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}H_2(g) \qquad E^\circ_+ = 0\ V$$
$$AgI(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + I^- \quad E^\circ_- = ?$$

$$0{,}055 = \left\{0 - 0{,}059\ 16 \log \frac{\sqrt{0{,}20}}{0{,}10}\right\} - \{E^\circ_- - 0{,}059\ 16 \log (0{,}10)\}$$

$\Rightarrow E^\circ_- = -0{,}153\ V$

(El apéndice H da $E^\circ_- = -0{,}152$ V.)

14.E.



$$Ag(CN)_2^- + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2CN^- \quad E^\circ_+ = -0{,}310\ V$$
$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) \quad E^\circ_- = 0{,}339\ V$$

$$E = \left\{-0{,}310 - 0{,}059\ 16 \log \frac{[CN^-]^2}{[Ag(CN)_2^-]}\right\} - \left\{0{,}339 - \frac{0{,}059\ 16}{2} \log \frac{1}{[Cu^{2+}]}\right\}$$

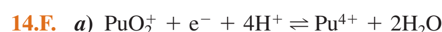
Sabemos que $[Ag(CN)_2^-] = 0{,}010$ M y $[Cu^{2+}] = 0{,}030$ M. Para hallar $[CN^-]$ a 8,21 de pH, escribimos

$$\frac{[CN^-]}{[HCN]} = \frac{K_a}{[H^+]} \Rightarrow [CN^-] = 0{,}10\ [HCN]$$

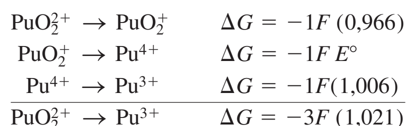
pero puesto que $[CN^-] + [HCN] = 0{,}10$ M, $[CN^-] = 0{,}009\ 1$ M.

Introduciendo esta concentración en la ecuación de Nernst, resulta $E = -0{,}481$ V.

14.F. *a)*



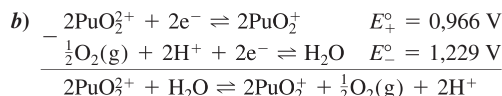
$$PuO_2^+ + e^- + 4H^+ \rightleftharpoons Pu^{4+} + 2H_2O$$



$$
\begin{array}{lll}
PuO_2^{2+} & \rightarrow PuO_2^+ & \Delta G = -1F\ (0{,}966) \\
PuO_2^+ & \rightarrow Pu^{4+} & \Delta G = -1F\ E^\circ \\
Pu^{4+} & \rightarrow Pu^{3+} & \Delta G = -1F(1{,}006) \\
\hline
PuO_2^{2+} & \rightarrow Pu^{3+} & \Delta G = -3F\ (1{,}021)
\end{array}
$$

$$-3F\ (1{,}021) = -1F\ (0{,}966) - 1F\ E^\circ - 1F\ (1{,}006) \Rightarrow E^\circ = 1{,}091\ V$$

b)

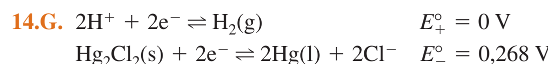


$$
\begin{array}{lll}
- & 2PuO_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2PuO_2^+ & E^\circ_+ = 0{,}966\ V \\
 & \tfrac{1}{2}O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O & E^\circ_- = 1{,}229\ V \\
\hline
 & 2PuO_2^{2+} + H_2O \rightleftharpoons 2PuO_2^+ + \tfrac{1}{2}O_2(g) + 2H^+ &
\end{array}
$$

$$E = \left\{0{,}966 - \frac{0{,}059\ 16}{2} \log \frac{\cancel{[PuO_2^+]^2}}{\cancel{[PuO_2^{2+}]^2}}\right\} - \left\{1{,}229 - \frac{0{,}059\ 16}{2} \log \frac{1}{P^{1/2}_{O_2}[H^+]^2}\right\}$$

El $[PuO_2^+]$ anula a $[PuO_2^{2+}]$ porque son iguales. A pH 2,00, ponemos $[H^+] = 10^{-2{,}00}$ y $P_{O_2} = 0{,}20$ y así resulta que $E = -0{,}134$ V. Como $E < 0$, la reacción no es espontánea, y el agua no se oxida. A pH 7,00, encontramos $E = +0{,}161$ V; y por tanto el agua se oxidará.

14.G.



$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) \qquad E^\circ_+ = 0\ V$$
$$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^- \quad E^\circ_- = 0{,}268\ V$$

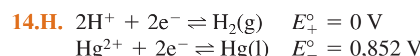
$$E = \left\{-\frac{0{,}059\ 16}{2} \log \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2}\right\} - \left\{0{,}268 - \frac{0{,}059\ 16}{2} \log [Cl^-]^2\right\}$$

Encontramos $[H^+]$ en la semirreacción de la derecha considerando el comportamiento ácido-base de KHP, la forma intermedia de un ácido diprótico.

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2(0{,}050) + K_1K_w}{K_1 + 0{,}050}} = 6{,}5 \times 10^{-5}\ M$$

$$E = \left\{\frac{-0{,}059\ 16}{2} \log \frac{1}{(6{,}5 \times 10^{-5})^2}\right\} - \left\{0{,}268 - \frac{0{,}059\ 16}{2} \log (0{,}10)^2\right\} = -0{,}575\ V$$

14.H.



$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) \quad E^\circ_+ = 0\ V$$
$$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l) \quad E^\circ_- = 0{,}852\ V$$

$$E = \left\{\frac{-0{,}059\ 16}{2} \log \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2}\right\} - \left\{0{,}852 - \frac{0{,}059\ 16}{2} \log \frac{1}{[Hg^{2+}]}\right\}$$

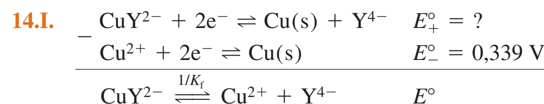
$$0{,}083 = \left\{\frac{-0{,}059\ 16}{2} \log \frac{1}{1^2}\right\} - \left\{0{,}852 - \frac{0{,}059\ 16}{2} \log \frac{1}{[Hg^{2+}]}\right\}$$

$\Rightarrow [Hg^{2+}] = 2{,}5 \times 10^{-32}$ M

$[HgI_4^{2-}] = 0{,}001\ 0$ M. Para obtener esta cantidad de HgI_4^{2-}, la concentración de I^- se debe haber reducido de 0,500 M a 0,496 M, porque un ion Hg^{2+} reacciona con cuatro iones I^-.

$$K = \frac{[HgI_4^{2-}]}{[Hg^{2+}][I^-]^4} = \frac{(0{,}001\ 0)}{(2{,}5 \times 10^{-32})(0{,}496)^4} = 7 \times 10^{29}$$

14.I.

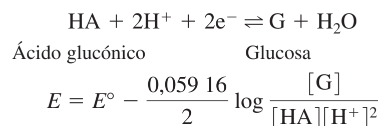


$$
\begin{array}{lll}
- & CuY^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) + Y^{4-} & E^\circ_+ = ? \\
 & Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) & E^\circ_- = 0{,}339\ V \\
\hline
 & CuY^{2-} \overset{1/K_f}{\rightleftharpoons} Cu^{2+} + Y^{4-} & E^\circ
\end{array}
$$

$$E^\circ = \frac{0{,}059\ 16}{2} \log \frac{1}{K_f} = -0{,}556\ V$$

$$E^\circ_+ = E^\circ + E^\circ_- = -0{,}217\ V$$

14.J. Para comparar la glucosa y H_2 a pH 0, necesitamos saber los E° de cada uno de ellos. El E° de H_2 vale 0 V. El E° de la glucosa se puede calcular a partir de $E^{\circ\prime}$:



$$\underset{\text{Ácido glucónico}}{HA} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons \underset{\text{Glucosa}}{G} + H_2O$$

$$E = E^\circ - \frac{0{,}059\ 16}{2} \log \frac{[G]}{[HA][H^+]^2}$$

Pero $F_G = [G]$ y $[HA] = \frac{[H^+]F_{HA}}{[H^+] + K_a}$. Introduciendo estos valores en la ecuación de Nernst, resulta

$$E = E^\circ - \frac{0{,}059\ 16}{2} \log \frac{F_G}{\left(\frac{[H^+]F_{HA}}{[H^+] + K_a}\right)[H^+]^2}$$

$$= \underbrace{E^\circ - \frac{0{,}059\ 16}{2} \log \frac{[H^+] + K_a}{[H^+]^3}}_{\text{Esto es } E^{\circ\prime} = -0{,}45 \text{ V}} - \frac{0{,}059\ 16}{2} \log \frac{F_G}{F_{HA}}$$

$$-0{,}45 \text{ V} = E^\circ - \frac{0{,}059\ 16}{2} \log \frac{10^{-7{,}00} + 10^{-3{,}56}}{(10^{-7{,}00})^3}$$

$$\Rightarrow E^\circ = +0{,}06_6 \text{ V para la glucosa}$$

Como E° del H_2 es más negativo que el E° de la glucosa, H_2 es un agente reductor más fuerte a pH 0,00.

14.K. ***a)*** Cada H^+ debe suministrar $\frac{1}{2}$(34,5 kJ) cuando pasa de fuera adentro.

$$\Delta G = -\tfrac{1}{2}(34{,}5 \times 10^3 \text{ J}) = -RT\ln\frac{\mathcal{A}_{\text{alta}}}{\mathcal{A}_{\text{baja}}}$$

$$\frac{\mathcal{A}_{\text{alta}}}{\mathcal{A}_{\text{baja}}} = 1{,}05 \times 10^3$$

$$\Rightarrow \Delta\text{pH} = \log(1{,}05 \times 10^3)$$

$$= 3{,}02 \text{ unidades de pH}$$

b) $\Delta G = -nFE$ (donde n = carga de $H^+ = 1$)

$$-\tfrac{1}{2}(34{,}5 \times 10^3 \text{ J}) = -1FE \Rightarrow E = 0{,}179 \text{ V}$$

c) Si el ΔpH = 1,00, $\mathcal{A}_{\text{alta}}/\mathcal{A}_{\text{baja}} = 10$,

$$\Delta G(\text{pH}) = -RT \ln 10 = -5{,}7 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\Delta G(\text{eléctrico}) = \left[\tfrac{1}{2}(34{,}5) - 5{,}7\right]\text{kJ} = 11{,}5 \text{ kJ}$$

$$E = \frac{\Delta G(\text{eléctrico})}{F} = 0{,}120 \text{ V}$$

Capítulo 15

15.A. La reacción que tiene lugar en el electrodo de plata (escrita como reducción) es $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$, y el voltaje de la célula vale

$$E = E_+ - E_-$$

$$= (+0{,}200) - \left(0{,}799 - 0{,}059\ 16 \log \frac{1}{[Ag^+]}\right)$$

$$= -0{,}599 - 0{,}059\ 16 \log[Ag^+]$$

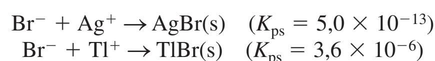
Reacciones de valoración:

$$Br^- + Ag^+ \rightarrow AgBr(s) \quad (K_{ps} = 5{,}0 \times 10^{-13})$$

$$Br^- + Tl^+ \rightarrow TlBr(s) \quad (K_{ps} = 3{,}6 \times 10^{-6})$$

Los dos puntos de equivalencia se presentan a 25,0 y 50,0 mL. Entre 0 y 25 mL, en la disolución hay Ag^+ sin reaccionar

A 1,0 mL: $[Ag^+] = \left(\frac{24{,}0}{25{,}0}\right)(0{,}050\ 0)\left(\frac{100{,}0}{101{,}0}\right)$



Concentración inicial de Ag^+ (bajo 0,050 0)

$$= 0{,}047\ 5 \text{ M} \Rightarrow E = -0{,}521 \text{ V}$$

A 15,0 mL: $[Ag^+] = \left(\frac{10{,}0}{25{,}0}\right)(0{,}050\ 0)\left(\frac{100{,}0}{115{,}0}\right)$

$$= 0{,}017\ 4 \text{ M} \Rightarrow E = -0{,}495 \text{ V}$$

A 24,0 mL: $[Ag^+] = \left(\frac{1{,}0}{25{,}0}\right)(0{,}050\ 0)\left(\frac{100{,}0}{124{,}0}\right)$

$$= 0{,}001\ 61 \text{ M} \Rightarrow E = -0{,}434 \text{ V}$$

A 24,9 mL: $[Ag^+] = \left(\frac{0{,}10}{25{,}0}\right)(0{,}050\ 0)\left(\frac{100{,}0}{124{,}9}\right)$

$$= 1{,}60 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\Rightarrow E = -0{,}374 \text{ V}$$

Entre 25 mL y 50 mL, ha precipitado todo el AgBr, y se encuentra precipitando el TlBr. En esta región queda algo de Tl^+ en la disolución sin reaccionar.

A 25,2 mL:

$$[Tl^+] = \left(\frac{24{,}8}{25{,}0}\right)(0{,}050\ 0)\left(\frac{100{,}0}{125{,}2}\right)$$

$$= 3{,}96 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[Br^-] = K_{ps} \text{ (para TlBr)}/[Tl^+] = 9{,}0_9 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[Ag^+] = K_{ps} \text{ (para AgBr)}/[Br^-] = 5{,}5 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$E = -0{,}599 - 0{,}059\ 16 \log[Ag^+]$$

$$= -0{,}110 \text{ V}$$

A 35,0 mL: $[Tl^+] = \left(\frac{15{,}0}{25{,}0}\right)(0{,}050\ 0)\left(\frac{100{,}0}{135{,}0}\right)$

$$= 0{,}022\ 2 \text{ M}$$

$$\Rightarrow [Br^-] = 1{,}62 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\Rightarrow [Ag^+] = 3{,}08 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$\Rightarrow E = -0{,}095 \text{ V}$$

50,0 mL es el segundo punto de equivalencia, en el cual $[Tl^+] = [Br^-]$.

A 50,0 mL: $[Tl^+][Br^-] = K_{ps}$ (para TlBr)

$$\Rightarrow [Tl^+] = \sqrt{K_{ps}} = 1{,}90 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\Rightarrow [Br^-] = 1{,}90 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\Rightarrow [Ag^+] = 2{,}64 \times 10^{-10} \text{ M} \Rightarrow E = -0{,}032 \text{ V}$$

A 60,0 mL, hay exceso de Br^- en la disolución

$$[Br^-] = \left(\frac{10{,}0}{160{,}0}\right)(0{,}200) = 0{,}012\ 5 \text{ M}$$

$$\Rightarrow [Ag^+] = 4{,}00 \times 10^{-11} \text{ M} \Rightarrow E = +0{,}016 \text{ V}$$

15.B. El voltaje de la célula viene dado por la ecuación C, en la que K_f es la constante de formación de $Hg(EDTA)^{2-}$ (= $5{,}0 \times 10^{21}$). Para hallar el voltaje debemos calcular $[HgY^{2-}]$ y $[Y^{4-}]$. La concentración de HgY^{2-} es $1{,}0 \times 10^{-4}$ M cuando $V = 0$, y después está afectada sólo por la dilución, porque $K_f(HgY^{2-})$ es mucho mayor que $K_f(MgY^{2-})$. La concentración de Y^{4-} se halla a partir del equilibrio de Mg-EDTA excepto en el primer punto. A $V = 0$ mL, el equilibrio Hg-EDTA es el que determina $[Y^{4-}]$.

A 0 mL:

$$\frac{[HgY^{2-}]}{[Hg^{2+}][EDTA]} = \alpha_{Y^{4-}} K_f \text{ (para } HgY^{4-})$$

$$\frac{1{,}0 \times 10^{-4} - x}{(x)(x)} = 1{,}8 \times 10^{21}$$

$$\Rightarrow x = [EDTA] = 2{,}36 \times 10^{-13} \text{ M}$$

$$[Y^{4-}] = \alpha_{Y^{4-}} [EDTA]$$

$$= 8{,}49 \times 10^{-14} \text{ M}$$

Usando la ecuación **C**, escribimos

$$E = 0{,}852 - 0{,}241 - \frac{0{,}059\ 16}{2}\log\frac{5{,}0 \times 10^{21}}{1{,}0 \times 10^{-4}} - \frac{0{,}059\ 16}{2}\log(8{,}49 \times 10^{-14}) = 0{,}237\ \text{V}$$

A 10,0 mL: dado que V_e = 25,0 mL, $\frac{10}{25}$ del Mg^{2+} está en la forma de MgY^{2-}, y $\frac{15}{25}$ en forma de Mg^{2+}.

$$[Y^{4-}] = \frac{[MgY^{2-}]}{[Mg^{2+}]}\Big/ K_f\ (\text{para } MgY^{2-})$$
$$= \left(\frac{10}{15}\right)\Big/ 6{,}2 \times 10^8 = 1{,}08 \times 10^{-9}\ \text{M}$$
$$[HgY^{2-}] = \underbrace{\left(\frac{50{,}0}{60{,}0}\right)}_{\text{Factor de dilución}}(1{,}0 \times 10^{-4}) = 8{,}33 \times 10^{-5}\ \text{M}$$

$$E = 0{,}852 - 0{,}241 - \frac{0{,}059\ 16}{2}\log\frac{5{,}0 \times 10^{21}}{8{,}33 \times 10^{-5}} - \frac{0{,}059\ 16}{2}\log(1{,}08 \times 10^{-9}) = 0{,}114\ \text{V}$$

A 20,0 mL:

$$[Y^{4-}] = \left(\frac{20}{5}\right)\Big/ 6{,}2 \times 10^8 = 6{,}45 \times 10^{-9}\ \text{M}$$
$$[HgY^{2-}] = \left(\frac{50{,}0}{70{,}0}\right)(1{,}0 \times 10^{-4}) = 7{,}14 \times 10^{-5}\ \text{M}$$
$$\Rightarrow E = 0{,}089\ \text{V}$$

A 24,9 mL: $[Y^{4-}] = \left(\frac{24{,}9}{0{,}1}\right)\Big/ 6{,}2 \times 10^8 = 4{,}02 \times 10^{-7}\ \text{M}$

$$[HgY^{2-}] = \left(\frac{50{,}0}{74{,}9}\right)(1{,}0 \times 10^{-4}) = 6{,}68 \times 10^{-5}\ \text{M}$$
$$\Rightarrow E = 0{,}035\ \text{V}$$

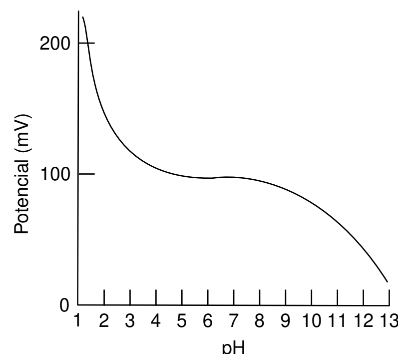
A 25,0 mL: este es el punto de equivalencia, en el cual $[Mg^{2+}]$ = [EDTA].

$$\frac{[MgY^{2-}]}{[Mg^{2+}][EDTA]} = \alpha_{Y^{4-}}K_f\ (\text{para } MgY^{2-})$$
$$\frac{\left(\frac{50{,}0}{75{,}0}\right)(0{,}010\ 0) - x}{x^2} = 2{,}22 \times 10^8$$
$$\Rightarrow x = 5{,}48 \times 10^{-6}\ \text{M}$$
$$[Y^{4-}] = \alpha_{Y^{4-}}(5{,}48 \times 10^{-6}) = 1{,}97 \times 10^{-6}\ \text{M}$$
$$[HgY^{2-}] = \left(\frac{50{,}0}{75{,}0}\right)(1{,}0 \times 10^{-4}) = 6{,}67 \times 10^{-5}\ \text{M}$$
$$\Rightarrow E = 0{,}014\ \text{V}$$

A 26,0 mL: ahora hay exceso de EDTA en la disolución.

$$[Y^{4-}] = \alpha_{Y^{4-}}[EDTA] = (0{,}36)\left[\left(\frac{1{,}0}{76{,}0}\right)(0{,}020\ 0)\right] = 9{,}47 \times 10^{-5}\ \text{M}$$
$$[HgY^{2-}] = \left(\frac{50{,}0}{76{,}0}\right)(1{,}0 \times 10^{-4}) = 6{,}58 \times 10^{-5}\ \text{M}$$
$$\Rightarrow E = -0{,}036\ \text{V}$$

15.C. A un pH intermedio, el voltaje será constante e igual a 100 mV. Cuando $[OH^-] \approx [F^-]/10 = 10^{-6}$ M (pH = 8), el electrodo empieza a responder a OH^-, y el voltaje disminuirá (es decir, el potencial del electrodo variará en la misma dirección que si se añadiese más F^-). Cerca de pH 3,17 (= pK_a para HF), el F^- reacciona con H^+, y la concentración de F^- libre disminuye. A pH = 1,17, $[F^-] \approx 1\%$ de 10^{-5} M = 10^{-7} M, y $E \approx$ 100 + 2(59) = 218 mV. Una idea cualitativa de este comportamiento se muestra en la figura. La pendiente a pH altos es menor que 59 mV/unidad de pH, porque la respuesta del electrodo a OH^- es menor que su respuesta a F^-.



15.D. ***a)*** Para 1,00 mM de Na^+ a 8,00 de pH, podemos escribir

$$E = \text{constante} + 0{,}059\ 16 \log([Na^+] + 36[H^+]) - 0{,}038$$
$$= \text{constante} + 0{,}059\ 16 \log[(1{,}00 \times 10^{-3}) + (36 \times 10^{-8})]$$
$$\Rightarrow \text{constante} = +0{,}139\ \text{V}$$

Para 5,00 mM de Na^+ a 8,00 de pH, tenemos

$$E = +0{,}139 + 0{,}059\ 16 \log[(5{,}00 \times 10^{-3}) + (36 \times 10^{-8})] = 0{,}003\ \text{V}$$

b) Para 1,00 mM de Na^+ a 3,87 de pH, tenemos

$$E = +0{,}139 + 0{,}059\ 16 \log[(1{,}00 \times 10^{-3}) + (36 \times 10^{-3{,}87})] = 0{,}007\ \text{V}$$

15.E. Al representar E(mV) frente a $\log[NH_3(M)]$ se obtiene una línea recta cuya ecuación es $E = 563{,}4 + 59{,}05 \times \log[NH_3]$. Para E = 339,3 mV, $[NH_3] = 1{,}60 \times 10^{-4}$ M. La muestra analizada contiene (100 mL) × ($1{,}60 \times 10^{-4}$ M) = 0,016 0 mmol de N. Ahora bien, esta muestra representa el 2,00% (20,0 mL/1,00 L) de la muestra de alimento. Por consiguiente, el alimento contiene 0,016/0,020 0 = 0,800 mmol de N = 11,2 mg de N = 3,59% p de N.

15.F. La función que hay que registrar en el eje y es $(V_0 + V_S)\ 10^{E/S}$, donde $S = \beta RT \ln 10 / nF$. β es 0,985. Poniendo en R = 8,314 472 J/(mol·K), F = 96 485,3 C/mol, T = 298,15 K, y n = −2 da S = −0,029 136 J/C = −0,029 136 V. (Se puede obtener la relación de J/C = V a partir de la ecuación $\Delta G = -nFE$, cuyas unidades son J = (mol)(C/mol)(V).)

V_S (mL)	E (V)	y
0	0,046 5	0,633 8
1,00	0,040 7	1,042 5
2,00	0,034 4	1,781 1
3,00	0,030 0	2,615 2
4,00	0,026 5	3,571 7

Los datos se registran en la figura 15.23, que tiene una pendiente m = 0,744 84 y una ordenada en el origen b = 4,391 9, que da una abscisa en el origen $-b/m = -0{,}58_{9\,65}$ mL. La concentración de la muestra desconocida original es

$$c_X = -\frac{(x\text{-abscisa en el origen})c_S}{V_0} = -\frac{(-0{,}58_{9\,65}\text{ mL})(1{,}78\text{ mM})}{25{,}0\text{ mL}}$$
$$= 4{,}2 \times 10^{-5}\text{ M}$$

(Decidimos que el último dígito significativo de la abscisa en el origen era el lugar decimal 0,01 porque los datos originales solamente se medían hasta el lugar decimal 0,01.)

Capítulo 16

16.A. Reacción de valoración: $Sn^{2+} + 2Ce^{4+} \rightarrow Sn^{4+} + 2Ce^{3+}$

$$V_e = 10{,}0\text{ mL}$$

Cálculos representativos:

A 0,100 mL:

$$E_+ = 0{,}139 - \frac{0{,}059\,16}{2}\log\frac{[Sn^{2+}]}{[Sn^{4+}]}$$
$$= 0{,}139 - \frac{0{,}059\,16}{2}\log\frac{9{,}90}{0{,}100} = 0{,}080\text{ V}$$
$$E = E_+ - E_- = 0{,}080 - 0{,}241 = -0{,}161\text{ V}$$

A 10,00 mL:

$$2E_+ = 2(0{,}139) - 0{,}059\,16\log\frac{[Sn^{2+}]}{[Sn^{4+}]}$$
$$E_+ = 1{,}47 - 0{,}059\,16\log\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$
$$3E_+ = 1{,}748 - 0{,}059\,16\log\frac{[Sn^{2+}][Ce^{3+}]}{[Sn^{4+}][Ce^{4+}]}$$

En el punto de equivalencia $[Sn^{4+}] = \frac{1}{2}[Ce^{3+}]$ y $[Sn^{2+}] = \frac{1}{2}[Ce^{4+}]$, anulándose así el término logarítmico. Por tanto $3E_+ = 1{,}748$ y $E_+ = 0{,}583$ V.

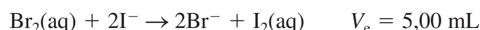
$$E = E_+ - E_- = 0{,}583 - 0{,}241 = 0{,}342\text{ V}$$

A 10,10 mL:

$$E_+ = 1{,}47 - 0{,}059\,16\log\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$
$$= 1{,}47 - 0{,}059\,16\log\frac{10{,}0}{0{,}10} = 1{,}35_2\text{ V}$$
$$E = E_+ - E_- = 1{,}35_2 - 0{,}241 = 1{,}11\text{ V}$$

mL	E (V)	mL	E (V)
0,100	−0,161	10,00	0,342
1,00	−0,130	10,10	1,11
5,00	−0,102	12,00	1,19
9,50	−0,064		

16.B. Reacción de valoración:



$$Br_2(aq) + 2I^- \rightarrow 2Br^- + I_2(aq) \qquad V_e = 5{,}00\text{ mL}$$

Cálculos representativos:

$$\text{A 0,100 mL: } E_+ = 0{,}620 - \frac{0{,}059\,16}{2}\log\frac{[I^-]^2}{[I_2]}$$

$$[I_2] = \underbrace{\frac{1}{2}}_{\text{Estequiometría}}\underbrace{\left(\frac{0{,}100}{5{,}00}\right)}_{\text{Fracción transformada}}\underbrace{(1{,}00\text{ mM})}_{\text{Concentración inicial }[I^-]}\underbrace{\left(\frac{50{,}0}{50{,}1}\right)}_{\text{Factor de dilución}}$$
$$= 9{,}98 \times 10^{-6}\text{ M}$$

$$[I^-] = \underbrace{\left(\frac{4{,}90}{5{,}00}\right)}_{\text{Fracción remanente}}\underbrace{(1{,}00\text{ mM})}_{\text{Concentración inicial}}\underbrace{\left(\frac{50{,}0}{50{,}1}\right)}_{\text{Factor de dilución}}$$
$$= 9{,}78 \times 10^{-4}\text{ M}$$

$$E_+ = 0{,}620 - \frac{0{,}059\,16}{2}\log\frac{(9{,}78 \times 10^{-4})^2}{9{,}98 \times 10^{-6}} = 0{,}650\text{ V}$$
$$E = E_+ - E_- = 0{,}650 - 0{,}241 = 0{,}409\text{ V}$$

$$\text{A 5,01 mL: } E_+ = 1{,}098 - \frac{0{,}059\,16}{2}\log\frac{[Br^-]^2}{[Br_2]}$$

$$[Br^-] = \underbrace{2}_{\text{Estequiometría}}\underbrace{\left(\frac{5{,}00}{5{,}01}\right)}_{\text{Fracción transformada}}\underbrace{(5{,}00\text{ mM})}_{\text{Concentración inicial }[I^-]}\underbrace{\left(\frac{5{,}01}{55{,}01}\right)}_{\text{Factor de dilución}}$$
$$= 9{,}09 \times 10^{-4}\text{ M}$$

$$[Br_2] = \underbrace{\left(\frac{0{,}01}{5{,}01}\right)}_{\text{Fracción remanente}}\underbrace{(5{,}00\text{ mM})}_{\text{Concentración inicial}}\underbrace{\left(\frac{5{,}01}{55{,}01}\right)}_{\text{Factor de dilución}}$$
$$= 9{,}09 \times 10^{-7}\text{ M}$$

$$E_+ = 1{,}098 - \frac{0{,}059\,16}{2}\log\frac{(9{,}09 \times 10^{-4})^2}{9{,}09 \times 10^{-7}} = 1{,}099\text{ V}$$
$$E = E_+ - E_- = 1{,}099 - 0{,}241 = 0{,}858\text{ V}$$

mL	E (V)	mL	E (V)
0,100	0,409	5,01	0,858
2,50	0,468	6,00	0,918
4,99	0,620		

16.C. Potenciales estándar. Indigo-tetrasulfonato 0,36 V; $Fe[CN]_6^{3-}|Fe[CN]_6^{4-}$, 0,356 V; $Tl^{3+}|Tl^+$, 0,77 V. El potencial del punto final estará entre 0,356 y 0,77 V. El indigo-tetrasulfonato cambia de color cerca de 0,36 V. Por tanto, no será un buen indicador para esta valoración.

16.D. Valoración: $MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$

$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ $\qquad E° = 0{,}68$ V en H_2SO_4 1 M

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ $\qquad E° = 1{,}507$ V

El punto de equivalencia se presenta a 15,0 mL. Antes del punto de equivalencia:

$$E = E_+ - E_- = \left(0{,}68 - 0{,}059\,16\log\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right) - 0{,}241$$

$$1{,}0\text{ mL: } [Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] = 14{,}0/1{,}0 \Rightarrow E = 0{,}371\text{ V}$$
$$7{,}5\text{ mL: } [Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] = 7{,}5/7{,}5 \Rightarrow E = 0{,}439\text{ V}$$
$$14{,}0\text{ mL: } [Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] = 1{,}0/14{,}0 \Rightarrow E = 0{,}507\text{ V}$$

En el punto de equivalencia, usamos la ecuación **E** de la demostración 16.1.

$$6E_+ = 8{,}215 - 0{,}059\,16 \log \frac{1}{[H^+]^8} \overset{pH\,=\,0}{\Rightarrow} E_+ = 1{,}369 \text{ V}$$

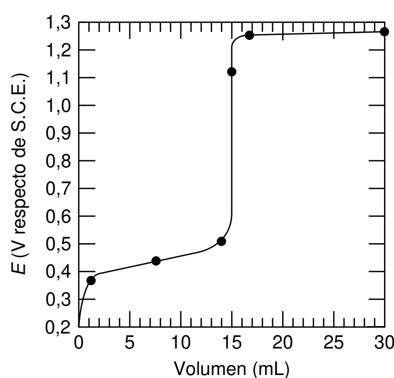
$$E = E_+ - E_- = 1{,}369 - 0{,}241 = 1{,}128 \text{ V}$$

Después del punto de equivalencia

$$E = E_+ - E_- = \left(1{,}507 - \frac{0{,}059\,16}{5} \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}\right) - 0{,}241$$

16,0 mL: $[Mn^{2+}]/[MnO_4^-] = 15{,}0/1{,}0$ y $[H^+] = 1$ M
$\Rightarrow E = 1{,}252$ V

30,0 mL: $[Mn^{2+}]/[MnO_4^-] = 15{,}0/15{,}0$ y $[H^+] = 1$ M
$\Rightarrow E = 1{,}266$ V





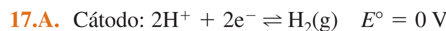
16.E. ***a)*** $I_3^- + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 3I^- + S_4O_6^{2-}$
823 µL de 0,098 8 M $S_2O_3^{2-}$ = $81{,}3_1$ µmol de $S_2O_3^{2-}$ = $40{,}6_6$ µmol de I_3^-. Ahora bien, cada mol de IO_4^- que queda sin reaccionar produce un mol de I_3^-. Por tanto, después de la oxidación de los aminoácidos con peryodato quedaron $46{,}6_6$ µmol de IO_4^- La cantidad inicial de IO_4^- era 2,000 mL de 0,048 7 M IO_4^- = $97{,}4_0$ µmol. La diferencia (97,40 − 40,66 = 56,74) es el número de micromoles de serina más treonina en los 128,6 mg de proteína. Si la masa molecular es igual a 58 600, 128,6 mg de proteína = 2,195 µmol. (Serina + treonina)/proteína = 56,74 µmol/2,195 µmol = 25,85 ≈ 26 residuos /molécula.

b) 40,66 µmol de I_3^- reaccionarán con 40,66 µmol de H_3AsO_3 (apartado 16.7), que los produce $\frac{1}{4}(40{,}66)$ = 10,16 µmol de As_4O_6 = 4,02 mg.

16.F. El gráfico de Gran de $V{*}10^{-E/0{,}059\,16}$ frente a V se representa en la figura 16.4. Los datos desde 8,5 a 12,5 mL parecen estar en una línea recta. La recta por mínimos cuadrados a través de esos cuatro puntos tiene una pendiente $m = -1{,}567\,3 \times 10^{-11}$ y una ordenada en el origen $b = 2{,}170\,2 \times 10^{-10}$. La abscisa en el origen es $-b/m$ = 13,85 mL. La cantidad de Ce^{4+} necesaria para alcanzar el punto de equivalencia es (0,100 mmol/mL) (13,85 mL) = 1,385 mmol, y la concentración de Fe^{2+} desconocida es 1,385 mmol/50,0 mL = 0,027 7 M.

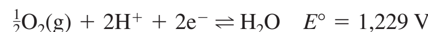
Volumen de valorante, V (mL)	E (voltios)	$V{*}10^{-E/0{,}059\,16}$
6,50	0,635	$1{,}200\,3 \times 10^{-10}$
8,50	0,651	$8{,}421\,0 \times 10^{-11}$
10,50	0,669	$5{,}162\,6 \times 10^{-11}$
11,50	0,680	$3{,}685\,1 \times 10^{-11}$
12,50	0,696	$2{,}148\,8 \times 10^{-11}$

Capítulo 17



17.A. Cátodo: $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) \quad E° = 0$ V

Ánodo (escrito como reducción):



$$\tfrac{1}{2}O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O \quad E° = 1{,}229 \text{ V}$$

$$E(\text{cátodo}) = 0 - \frac{0{,}059\,16}{2} \log \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2}$$

$$E(\text{ánodo}) = 1{,}229 - \frac{0{,}059\,16}{2} \log \frac{1}{[H^+]^2 P_{O_2}^{1/2}}$$

$$E(\text{celda}) = E(\text{cátodo}) - E(\text{ánodo})$$

$$= -1{,}229 - \frac{0{,}059\,16}{2} \log P_{H_2} P_{O_2}^{1/2} = -1{,}229 \text{ V}$$

$$E = E(\text{celda}) - I{\cdot}R - \text{sobrepotenciales}$$

$$= -1{,}229 - (0{,}100 \text{ A})(2{,}00\ \Omega)$$

$$\underbrace{\underset{\substack{\text{Sobrepotencial}\\\text{del ánodo}}}{-\ 0{,}85 \text{ V}} \quad \underset{\substack{\text{Sobrepotencial}\\\text{del cátodo}}}{-\ \ 0{,}068 \text{ V}}}_{\text{De la tabla 7.1}} = -2{,}35 \text{ V}$$

Para electrodos de $E = -2{,}78$ V.

17.B. ***a)*** Para hacer la electrolisis de una disolución 0,010 M de SbO^+ se necesita un potencial de

E(cátodo)

$$= 0{,}208 - \frac{0{,}059\,16}{3} \log \frac{1}{[SbO^+][H^+]^2}$$

$$= 0{,}208 - \frac{0{,}059\,16}{3} \log \frac{1}{(0{,}010)(1{,}0)^2}$$

$$= 0{,}169 \text{ V}$$

E(cátodo respecto a Ag|AgCl)

$$= E(\text{respecto a S.H.E.}) - E(\text{Ag|AgCl})$$

$$= 0{,}169 - 0{,}197 = -0{,}028 \text{ V}$$

b) La concentración de $[Cu^{2+}]$ que estaría en equilibrio con Cu(s) a este potencial se halla de la siguiente manera:



$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) \quad E° = 0{,}339$$

$$E(\text{cátodo}) = 0{,}339 - \frac{0{,}059\,16}{2} \log \frac{1}{[Cu^{2+}]}$$

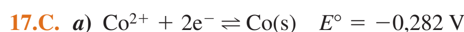
$$0{,}169 = 0{,}339 - \frac{0{,}059\,16}{2} \log \frac{1}{[Cu^{2+}]}$$

$$\Rightarrow [Cu^{2+}] = 1{,}8 \times 10^{-6} \text{ M}$$

porcentaje de Cu^{2+} no reducido

$$= \frac{1{,}8 \times 10^{-6}}{0{,}10} \times 100 = 1{,}8 \times 10^{-3}\%$$

porcentaje de Cu^{2+} reducido = 99,998%



17.C. ***a)*** $Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co(s) \quad E° = -0{,}282$ V

$$E(\text{cátodo frente a S.H.E.}) = -0{,}282 - \frac{0{,}059\,16}{2} \log \frac{1}{[Co^{2+}]}$$

Haciendo $[Co^{2+}] = 1{,}0 \times 10^{-6}$ M resulta $E = -0{,}459$ V y

$$E(\text{cátodo respecto a S.C.E.}) = -0{,}459 - \underbrace{0{,}241}_{E(\text{S.C.E.})} = -0{,}700 \text{ V}$$



b) $Co(C_2O_4)_2^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Co(s) + 2C_2O_4^{2-} \quad E° = -0{,}474$ V

E(cátodo frente S.C.E.)

$$= -0{,}474 - \frac{0{,}059\,16}{2}\log\frac{[C_2O_4^{2-}]^2}{[Co(C_2O_4)_2^{2-}]} - 0{,}241$$

Haciendo $[C_2O_4^{2-}] = 0{,}10$ M y $[Co(C_2O_4)_2^{2-}] = 1{,}0 \times 10^{-6}$ M resulta $E = -0{,}833$ V.

c) Podemos pensar que la reacción de reducción es $Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co(s)$, cuyo potencial es $E° = -0{,}282$ V. Pero la concentración de Co^{2+} en equilibrio con EDTA 0,10 M + $1{,}0 \times 10^{-6}$ M $Co(EDTA)^{2-}$ es pequeñísima. En la tabla 13.2 encontramos que la constante de formación del $Co(EDTA)^{2-}$ es $10^{16{,}31} = 2{,}0 \times 10^{16}$.

$$K_f = \frac{[Co(EDTA)^{2-}]}{[Co^{2+}][EDTA^{4-}]} = \frac{[Co(EDTA)^{2-}]}{[Co^{2+}]\alpha_{Y^{4-}}F}$$

donde F es la concentración formal de EDTA (= 0,10 M) y $\alpha_{Y^{4-}} = 5{,}0 \times 10^{-4}$ a pH 7,00 (tabla 13.1). Poniendo $[Co(EDTA)^{2-}] = 1{,}0 \times 10^{-6}$ M y despejando $[Co^{2+}]$ resulta $[Co^{2+}] = 1{,}0 \times 10^{-18}$ M.

$$E = -0{,}282 - \frac{0{,}059\,16}{2}\log\frac{1}{1{,}0 \times 10^{-18}} - 0{,}241$$
$$= -1{,}055 \text{ V}$$

17.D. ***a)*** 75,00 mL de 0,023 80 M KSCN = 1,785 mmol de SCN^-, que originan 1,785 mmol de AgSCN y que contienen 0,103 7 g de SCN. Masa final = 12,463 8 + 0,103 7 = 12,567 5 g.

b) Ánodo: $AgBr(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Br^-$ $\quad E° = 0{,}071$ V

$$E(\text{ánodo}) = 0{,}071 - 0{,}059\,16 \log[Br^-]$$
$$= 0{,}071 - 0{,}059\,16 \log[0{,}10] = 0{,}130 \text{ V}$$
$$E(\text{cátodo}) = E(\text{S.C.E.}) = 0{,}241 \text{ V}$$
$$E = E(\text{cátodo}) - E(\text{ánodo}) = 0{,}111 \text{ V}$$

c) Cuando se elimine el 9,99% del KI 0,10 M, quedará $[I^-] = 1{,}0 \times 10^{-5}$ M. La concentración de Ag^+ en equilibrio con esta cantidad de yoduro es $[Ag^+] = K_{ps}/[I^-] = (8{,}3 \times 10^{-17})/(1{,}0 \times 10^{-5}) = 8{,}3 \times 10^{-12}$ M. La concentración de Ag^+ en equilibrio con Br^- 0,10 M es $[Ag^+] = K_{ps}/[I^-] = (5{,}0 \times 10^{-13})/(0{,}10) = 5{,}0 \times 10^{-12}$ M. Por tanto, una concentración de Ag^+ $8{,}3 \times 10^{-12}$ M empezará a precipitar al bromuro Br^- 0,10 M. La separación no es posible.

17.E. El tiempo corregido que se necesita para llevar a cabo la valoración es 387 − 6 = 381 s. $q = It/F$ = (4,23 mA)(381 s)/(96 485 C/mol) = 16,7 μmol e^-. Dado que 1e^- es equivalente a X^-, la concentración de organoclorado es 16,7 μM. Si todos los halógenos son Cl, esto corresponde a 592 μg de Cl/L.

17.F. ***a)*** Usar la ecuación de patrón interno con X = Pb^{2+} y S = Cd^{2+}. A partir de la mezcla patrón, se halla el factor de respuesta F:

$$\frac{\text{señal}_X}{[X]} = F\left(\frac{\text{señal}_S}{[S]}\right)$$
$$\frac{1{,}58\ \mu A}{[41{,}8\ \mu M]} = F\left(\frac{1{,}64\ \mu A}{[32{,}3\ \mu M]}\right) \Rightarrow F = 0{,}744_5$$

$[Cd^{2+}]$ patrón añadido a la muestra problema

$$= \left(\frac{10{,}00}{50{,}00}\right)(3{,}23 \times 10^{-4}\ M) = 6{,}46 \times 10^{-5}\ M$$

De esta mezcla se puede decir ahora

$$\frac{\text{señal}_X}{[X]} = F\left(\frac{\text{señal}_S}{[S]}\right)$$
$$\frac{3{,}00\ \mu A}{[Pb^{2+}]} = 0{,}744_5\left(\frac{2{,}00\ \mu A}{[64{,}6\ \mu M]}\right) \Rightarrow [Pb^{2+}] = 130{,}_2\ \mu M$$

La concentración de Pb^{2+} en el problema diluido es $130{,}_2$ μM. En el problema sin diluir, la concentración es $(\frac{50.00}{25.00})$ ($130{,}_2$ μM) = $2{,}60 \times 10^{-4}$ M.

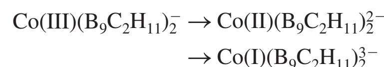
b) Primero se halla la incertidumbre relativa del factor de respuesta

$$F = \frac{(1{,}58 \pm 0{,}03)(32{,}3 \pm 0{,}1)}{(1{,}64 \pm 0{,}03)(41{,}8 \pm 0{,}1)}$$
$$\Rightarrow F = 0{,}744\,5 \pm 0{,}019\,9\ (\pm 2{,}67\%)$$

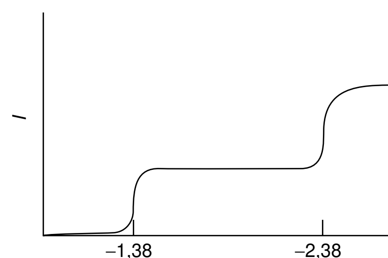
Después se halla la incertidumbre de $[Pb^{2+}]$:

$$[Pb^{2+}] = \frac{(3{,}00 \pm 0{,}03)\dfrac{(10{,}00 \pm 0{,}05)}{(50{,}00 \pm 0{,}05)}(3{,}23\ (\pm 0{,}01) \times 10^{-4})}{(2{,}00 \pm 0{,}03)(0{,}744\,5 \pm 0{,}019\,9)}$$
$$\Rightarrow [Pb^{2+}] = 2{,}60\ (\pm 0{,}09) \times 10^{-4}\ M$$

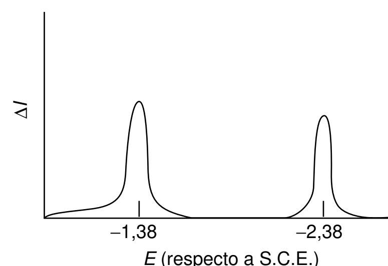
17.G. Se observan dos reducciones consecutivas. A partir del valor de $E_{pa} - E_{pc}$, se ve que en cada reducción interviene un electrón (usando la ecuación 17.16). Una secuencia posible de la reacción es



La igualdad de las alturas de los picos anódico y catódico sugiere que las reacciones son reversibles. Los polarogramas esperados, de corriente continua ***a)*** y el diferencial de impulsos ***b)***, son los siguientes



a)



b)

17.H. La electricidad que necesita el agua que hay en 0,847 6 g de polímero = (63,16 − 4,23) = 58,93 C.

$$\frac{58{,}93\ C}{964\ 85\ C/mol} = 0{,}610\ 8\ \text{mmol de } e^-$$

que corresponde a $\frac{1}{2}(0{,}610\ 8) = 0{,}305\ 4$ mmol de I_2 = 0,305 4 mmol de H_2O = 5,502 mg H_2O

$$\text{Contenido de agua} = 100 \times \frac{5{,}502\ \text{mg } H_2O}{847{,}6\ \text{mg polímero}} = 0{,}649\ 1\%\ \text{en peso}$$

Capítulo 18

18.A. ***a)*** $A = -\log P/P_0 = -\log T = -\log(0{,}45) = 0{,}347$

b) La absorbancia es proporcional a la concentración, por tanto pasará a ser el doble, es decir, 0,694 y por tanto, $T = 10^{-A} = 10^{-0{,}694} = 0{,}202 \Rightarrow \%T = 20{,}2\%$.

18.B. ***a)*** $$\epsilon = \frac{A}{cb} = \frac{0{,}624 - 0{,}029}{(3{,}96 \times 10^{-4}\ \text{M})(1{,}000\ \text{cm})} = 1{,}50 \times 10^{3}\ \text{M}^{-1}\ \text{cm}^{-1}$$

b) $$c = \frac{A}{\epsilon b} = \frac{0{,}375 - 0{,}029}{(1{,}50 \times 10^{3}\ \text{M}^{-1}\ \text{cm}^{-1})(1{,}000\ \text{cm})} = 2{,}31 \times 10^{-4}\ \text{M}$$

c) $$c = \underbrace{\left(\frac{25{,}00\ \text{mL}}{2{,}00\ \text{mL}}\right)}_{\text{Factor de dilución}} \frac{0{,}733 - 0{,}029}{(1{,}50 \times 10^{3}\ \text{M}^{-1}\ \text{cm}^{-1})(1{,}000\ \text{cm})} = 5{,}87 \times 10^{-3}\ \text{M}$$

18.C. ***a)*** $1{,}00 \times 10^{-2}$ g de NH_4 Cl en 1,00 L = $1{,}869 \times 10^{-4}$ M. En la disolución coloreada, la concentración es $(\frac{10}{50})(1{,}869 \times 10^{-4}\ \text{M}) = 3{,}739 \times 10^{-5}$ M. $\epsilon = A/bc = (0{,}308 - 0{,}140)/(1{,}00)(3{,}739 \times 10^{-5}) = 4{,}49_3 \times 10^{3}\ \text{M}^{-1}\ \text{cm}^{-1}$.

b) $$\frac{\text{absorbancia de la muestra desconocida}}{\text{absorbancia de la referencia}} = \frac{0{,}592 - 0{,}140}{0{,}308 - 0{,}140} = \frac{\text{concentración de la muestra desconocida}}{\text{concentración de la referencia}}$$

$\Rightarrow$ concentración de NH_3 en la muestra desconocida.

$$= \left(\frac{0{,}452}{0{,}168}\right)(1{,}869 \times 10^{-4}) = 5{,}028 \times 10^{-4}\ \text{M}$$

100,00 mL de la muestra desconocida.

$$= 5{,}028 \times 10^{-5}\ \text{mol de N} = 7{,}043 \times 10^{-4}\ \text{g de N}$$

$\Rightarrow$ % en peso de N

$$= (7{,}043 \times 10^{-4}\ \text{g})/(4{,}37 \times 10^{-3}\ \text{g}) = 16{,}1\%$$

18.D. ***a)*** miligramos de Cu en el frasco C = $(1{,}00)(\frac{10}{250})(\frac{15}{30}) = 0{,}020\ 0$ mg. Toda esta cantidad se encuentra en el alcohol isoamílico (20,00 mL), de modo que la concentración es $(2{,}00 \times 10^{-5}\ \text{g})/(0{,}020\ 0\ \text{L})(63{,}546\ \text{g/mol}) = 1{,}57 \times 10^{-5}$ M.

b) Absorbancia observada
= absorbancia debida al cobre en la roca + absorbancia del blanco
$= \epsilon bc + 0{,}056$
$= (7{,}90 \times 10^{3})(1{,}00)(1{,}574 \times 10^{-5}) + 0{,}056$
$= 0{,}180$

Hay que advertir que la absorbancia observada es igual a la absorbancia debida al cobre que hay en la roca, *más* la absorbancia del blanco. En el laboratorio medimos la absorbancia observada, y restamos la absorbancia del blanco para hallar la absorbancia debida al cobre.

c) $$\frac{\text{Cu en la muestra desconocida}}{\text{Cu en la muestra conocida}} = \frac{A \text{ en la muestra desconocida}}{A \text{ en la muestra conocida}}$$

$$\frac{x\ \text{mg}}{1{,}00\ \text{mg}} = \frac{0{,}874 - 0{,}056}{0{,}180 - 0{,}056} \Rightarrow x = 6{,}60\ \text{mg Cu}$$

18.E. ***c)***

% v de acetona	Absorbancia corregida
10	0,215
20	0,411
30	0,578
40	0,745
50	0,913

(Las soluciones que resulten pueden se algo diferentes de éstas, dependiendo de dónde se trazan las líneas base y cómo se miden los picos.)

e) $y = 0{,}017\ 3_0\ (\pm 0{,}000\ 3_3)x + 0{,}05_3\ (\pm 0{,}01_1)\ (s_y = 0{,}010_4)$

f) $$\%\ \text{v} = \frac{0{,}611 - 0{,}053}{0{,}017\ 30} = 32{,}3\%$$

Si se usa una hoja de cálculo manteniendo todos los dígitos, resulta 32,2 (±0,7)%.

$$\text{incertidumbre en } x\ (= s_x) = \frac{s_y}{|m|}\sqrt{\frac{1}{k} + \frac{x^2 n}{D} + \frac{\Sigma(x_i^2)}{D} - \frac{2x\Sigma x_i}{D}}$$
$$= \frac{0{,}010\ 4}{0{,}017\ 30}\sqrt{\frac{1}{3} + \frac{(32{,}3)^2(5)}{5\ 000} + \frac{5\ 500}{5\ 000} - \frac{2(32{,}3)(150)}{5\ 000}} = 0{,}4_4$$

Respuesta: 32,2 ± 0,4 % v.

Capítulo 19

19.A. ***a)*** $c = A/\epsilon b = 0{,}463/(4\ 170)(1{,}00) = 1{,}110 \times 10^{-4}\ \text{M} = 8{,}99$ g/L = 8,99 mg de transferrina/mL. La concentración de Fe es $2{,}220 \times 10^{-4}\ \text{M} = 0{,}012\ 4$ g/L = 12,4 μg/mL.

b) $$A_\lambda = \Sigma\epsilon bc$$
$$0{,}424 = 4\ 170[\text{T}] + 2\ 290[\text{D}]$$
$$0{,}401 = 3\ 540[\text{T}] + 2\ 730[\text{D}]$$

donde [T] y [D] son las concentraciones de transferrina y desferrioxamina, respectivamente. Resolviendo el sistema se obtiene $[\text{T}] = 7{,}30 \times 10^{-5}$ M y $[\text{D}] = 5{,}22 \times 10^{-5}$ M. La fracción de hierro en la transferrina (que se une a dos iones férricos) es $2[\text{T}]/(2[\text{T}] + [\text{D}]) = 73{,}7\%$.

La solución de la hoja de cálculo aparece así:

	A	B	C	D	E	F	G
1	Mezcla de transferrina y desferrioxamina						
2							
3	Longitud de onda	Matriz de coeficientes		Absorbancia		Concentraciones	
4				del problema		en la mezcla	
5	428	3540	2730	0,401		7,2292E-05	← [TRF]
6	470	4170	2290	0,424		5,2238E-05	← [DFO]
7		K	A		C		

Hoja de cálculo del ejercicio 19.A.

19.B.

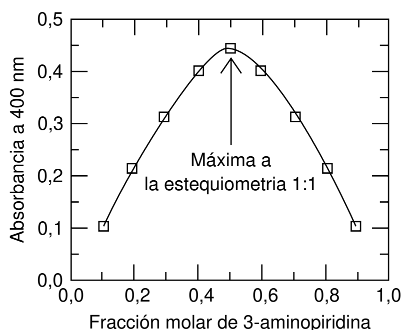
	A	B	C	D	E	F	G
2					Absorbancia	Absorbancia	
3	Longitud de onda		Absortividad molar		de la mezcla	calculada	
4	(nm)	Tartracina	Amarillo ocaso	Ponceau 4R	Am	Acalc	(Acalc-Am)^2
5	350	6,229E+03	2,019E+03	4,172E+03	0,557	0,536	0,0004
6	375	1,324E+04	4,474E+03	2,313E+03	0,853	0,837	0,0002
7	400	2,144E+04	7,403E+03	3,310E+03	1,332	1,343	0,0001
8	425	2,514E+04	8,551E+03	4,534E+03	1,603	1,600	0,0000
9	450	2,200E+04	1,275E+04	6,575E+03	1,792	1,801	0,0001
10	475	1,055E+04	1,940E+04	1,229E+04	2,006	1,999	0,0000
11	500	1,403E+03	1,869E+04	1,673E+04	1,821	1,834	0,0002
12	525	0,000E+00	7,641E+03	1,528E+04	1,155	1,130	0,0006
13	550	0,000E+00	3,959E+02	9,522E+03	0,445	0,474	0,0008
14	575	0,000E+00	0,000E+00	1,814E+03	0,084	0,086	0,0000
15		Concentraciones estimadas				Suma =	0,0026
16		por mínimos cuadrados					
17	Tartracina	3,71E-05					
18	Amar. ocaso	5,27E-05					
19	Ponceau 4R	4,76E-05					

19.C. La representación Scatchard apropiada es un gráfico de $\Delta A/[X]$ frente a ΔA (ecuación 19.16).

Experimento	ΔA	$\Delta A/[X]$
1	0,090	20 360
2	0,181	19 890
3	0,271	16 940
4	0,361	14 620
5	0,450	12 610
6	0,539	9 764
7	0,627	7 646
8	0,713	5 021
9	0,793	2 948
10	0,853	1 453
11	0,904	93,6

Los puntos 2-11 están situados en una línea razonablemente recta, cuya pendiente es $-2{,}72 \times 10^4$ M^{-1}, que permite hallar el valor de $K = 2{,}72 \times 10^4$ M^{-1}.

19.D.



Capítulo 20

20-A. ***a)*** Para $\lambda = 10{,}00$ µm y para $\Delta\lambda = 0{,}01$ µm, $\lambda/\Delta\lambda = 10{,}00/0{,}01 = 10^3$. Estas líneas se resolverán.

b) $$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{1}{(1\,000\text{ cm}^{-1})(10^{-4}\text{ cm}/\mu\text{m})} = 10\ \mu\text{m}$$

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda}{10^4} = 10^{-3}\ \mu\text{m}$$

$\Rightarrow$ 10,001 µm podría ser resuelta de 10,000 µm.

$$\left.\begin{aligned}10{,}000\ \mu\text{m} &= 1\,000{,}0\text{ cm}^{-1}\\ 10{,}001\ \mu\text{m} &= 999{,}9\text{ cm}^{-1}\end{aligned}\right\}\ \text{diferencia} = 0{,}1\text{ cm}^{-1}$$

c) 5,0 cm $\times$ 2 500 líneas/cm = 12 500 líneas

$$\begin{aligned}\text{resolución} &= 1 \cdot 12\,500 = 12\,500 \text{ para } n = 1\\ &= 10 \cdot 12\,500 = 125\,000 \text{ para } n = 10\end{aligned}$$

d) $$\frac{\Delta\phi}{\Delta\lambda} = \frac{n}{d\cos\phi} = \frac{2}{\left(\frac{1\text{ mm}}{250}\right)\cos 30°}$$

$$= 577 \text{ radianes/mm} = 0{,}577 \text{ radián}/\mu\text{m}$$

$$\text{grados} = \frac{\text{radianes}}{\pi} \times 180$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta\phi}{\Delta\lambda} = 33{,}1 \text{ grados}/\mu\text{m}$$

Las dos longitudes de onda son 1 000 cm^{-1} = 10,00 µm y 1 001 cm^{-1} = 9,99 µm $\Rightarrow \Delta\lambda = 0{,}01$ µm.

$$\Delta\phi = 0{,}577\frac{\text{radián}}{\mu\text{m}} \times 0{,}01\ \mu\text{m}$$

$$= 6 \times 10^{-3} \text{ radián} = 0{,}3°$$

20-B. Transmitancia verdadera $= 10^{-1{,}000} = 0{,}100$. Con 1,0% de luz parásita, la transmitancia aparente es

$$\text{Transmitancia aparente} = \frac{P + S}{P_0 + S} = \frac{0{,}100 + 0{,}010}{1 + 0{,}010} = 0{,}109$$

La absorbancia aparente es $-\log T = -\log 0{,}109 = 0{,}963$,

20-C. ***a)*** $\Delta\tilde{\nu} = 1/2\delta = 1/(2 \cdot 1{,}266\,0 \times 10^{-4}\text{ cm})$
$= 3\,949$ cm^{-1}

b) Todos los intervalos son de 1,266 0 × 10^{-4} cm. 4 096 intervalos = (4 096)(1,266 0 × 10^{-4} cm) = 0,518 6 cm. Esto es un intervalo ±Δ, y por tanto, Δ = 0,259 3 cm.

c) Resolución ≈ 1/Δ = 1/(0,259 3 cm) = 3,86 cm^{-1}

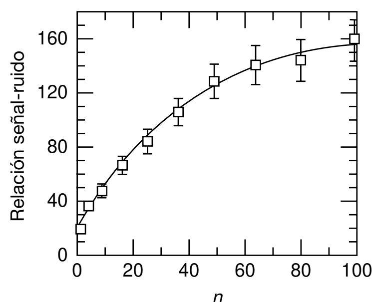
d) Velocidad del espejo = 0,693 cm/s

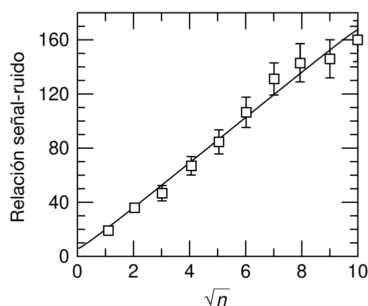
$$\text{Intervalo} = \frac{1{,}266\,0 \times 10^{-4}\ \text{cm}}{0{,}693\ \text{cm/s}} = 183\ \mu\text{s}$$

e) (4 096 puntos)(183 μs/punto) = 0,748 s

f) El cortador de haz es germanio sobre KBr. El KBr absorbe luz por debajo de 400 cm^{-1}, como muestra la transformada del fondo.

20-D. Los gráficos muestran que la relación señal-ruido es proporcional a $\sqrt{n}$.





Capítulo 21

21.A.

Intensidad de emisión	Concentración del patrón añadido (μg/mL)
309	0
452	0,081
600	0,162
765	0,243
906	0,324

La representación de la intensidad frente a la concentración del patrón añadido corta al eje *x* en −0,164 μg/mL. Como la muestra se diluyó 10 veces, la concentración de la muestra original es 1,64 μg/mL.

21.B. La concentración de Mn en la mezcla desconocida es (13,5)(1,00/6,00) = 2,25 μg/mL.

Mezcla patrón:

$$\frac{A_X}{[X]} = F\left(\frac{A_S}{[S]}\right)$$

$$\frac{1{,}05}{[2{,}50\ \mu\text{g/mL}]} = F\left(\frac{1{,}00}{[2{,}00\ \mu\text{g/mL}]}\right) \Rightarrow F = 0{,}840$$

Mezcla desconocida:

$$\frac{A_X}{[X]} = F\left(\frac{A_S}{[S]}\right)$$

$$\frac{0{,}185}{[\text{Fe}]} = 0{,}840\left(\frac{0{,}128}{[2{,}25\ \mu\text{g/mL}]}\right) \Rightarrow [\text{Fe}] = 3{,}87\ \mu\text{g/mL}$$

La concentración original de Fe debe ser

$$\frac{6{,}00}{5{,}00}(3{,}87) = 4{,}65\ \mu\text{g/mL} = 8{,}33 \times 10^{-5}\ \text{M}$$

21.C. La relación señal/ruido pico a pico en la figura vale 17. La concentración de Fe necesaria para dar una relación señal/ruido pico a pico de 2 es $\left(\frac{2}{17}\right)$(0,048 5 μg/mL) = 0,005 7 μg/mL (= 5,7 ppb).

21.D. ***a***) El que el experimento 2 dé un resultado mayor, comparado con el experimento 1, se debe probablemente a la dilución de las especies interferentes, de forma que no interfieren tanto en el experimento 2 como en el experimento 1. La dilución disminuye la concentración de la especie que puede reaccionar con Li, o produce humo que dispersa la luz. En el experimento 3, la interferencia es del mismo nivel que en el experimento 2, pero el procedimiento de la adición de patrón corrige la interferencia. El efecto global de la adición de patrón es medir el efecto interferente de la matriz compleja en la respuesta a cantidades conocidas de analito.

b) Los experimentos 4-6 usan una llama más caliente que la de los experimentos 1-3. Una temperatura elevada parece que elimina la mayoría de las interferencias observadas a temperaturas más bajas. La dilución tiene sólo un pequeño efecto en los resultados.

c) Dado que en los experimentos 1-3 parece que la adición de patrón conduce a un resultado correcto, suponemos que los experimentos 3 y 6 y posiblemente el 5 están dentro del error experimental de cada uno de ellos. Probablemente en el informe se debería dar como valor «verdadero» la media de los experimentos 3, 5 y 6 (81,4 ppm). También podría ser razonable dar la media de los experimentos 3, 5 y 6 (80,8 ppm).

Capítulo 22

22.A. Poder de resolución $= \dfrac{m}{m_{1/2}} = \dfrac{53}{0{,}6_0} \approx 88$

Se debería ser capaz de distinguir sencillamente dos picos que difieran en 1 Da en una masa de 88 Da. Probablemente no será posible distinguir dos picos de 100 y 101 Da.

22.B. $C_2H_5^+$:

$$\begin{array}{lr} & 2 \times 12{,}000\,00 \\ & +5 \times \ \ 1{,}007\,825 \\ -e^-\ \text{masa} & -1 \times \ \ 0{,}000\,55 \\ \hline & 29{,}038\,58 \end{array}$$

HCO^+:

$$\begin{array}{lr} & 1 \times 12{,}000\,00 \\ & 1 \times \ \ 1{,}007\,825 \\ & +1 \times 15{,}994\,91 \\ -e^-\ \text{masa} & -1 \times \ \ 0{,}000\,55 \\ \hline & 29{,}002\,18 \end{array}$$

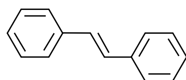
Se necesita distinguir una diferencia de masa de 29,038 58 − 29,002 18 = 0,036 40. El poder de resolución necesario es $m/\Delta m$ = 29,0/(0,036 40) = 7,97 × 10^2 ≈ 800.

22.C. Abundancia de $^{35}Cl \equiv a$ = 0,757 8 abundancia de $^{37}Cl \equiv b$ = 0,242 2
Abundancia relativa $C_6H_4{}^{35}Cl_2 = a^2$ = 0,574 2_6
Abundancia relativa $C_6H_4{}^{35}Cl^{37}Cl = 2ab$ = 0,367 0_8
Abundancia relativa $C_6H_4{}^{37}Cl_2 = b^2$ = 0,058 66_1
Abundancia relativa $^{35}Cl_2 : {}^{35}Cl^{37}Cl : {}^{37}Cl_2$ = 1 : 0,639 2 : 0,102 2
La figura 22.7 muestra el diagrama de rayas.

22.D. ***a***) $C_{14}H_{12}$

$$R + DB = c - h/2 + n/2 + 1 = 14 - 12/2 + 0/2 + 1 = 9$$

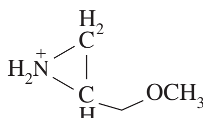
Una molécula con 2 anillos más 7 dobles enlaces es el *trans*-estilbeno



b) $C_4H_{10}NO^+$

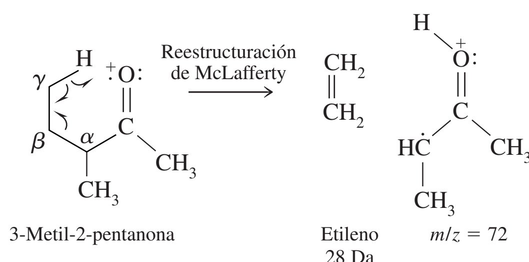
$$R + DB = c - h/2 + n/2 + 1 = 4 - 10/2 + 1/2 + 1 = \tfrac{1}{2} \quad \text{Huh?}$$

Se obtiene un número fraccionario porque la especie es un ion en el cual al menos un átomo no tiene un número normal de enlaces. En la estructura de abajo, N forma cuatro enlaces en lugar de tres.



Un fragmento de un espectro de masas H_2N

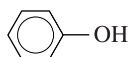
22.E. ***a***) La diferencia principal entre dos espectros es que en A aparece un pico significativo a *m/z* 72 que falta en B. Esta masa par representa la pérdida de una molécula neutra de 72 Da a partir del ion molecular. La reestructuración de McLafferty se puede desdoblar en C_2H_4 a partir de 3-metil-2-pentanona, pero no de 3,3-dimetil-2-butanona, que no tiene el grupo γ-CH.



El espectro A debe ser de 3-metil-2-pentanona y el espectro B de 3,3-dimetil-2-butanona

b) Intensidad esperada de M+1 relativa a $M^{+\bullet}$ es $C_6H_{12}O$:

$$\text{Intensidad} = \underbrace{6 \times 1{,}08\%}_{^{13}C} + \underbrace{12 \times 0{,}012\%}_{^{2}H} + \underbrace{1 \times 0{,}038\%}_{^{17}O} = 6{,}7\% \text{ de } M^{+\bullet}$$

22.F. ***a***)  OH $\quad C_6H_6O$: $M^{+\bullet} = 94$

Anillos + dobles enlaces = $c - h/2 + n/2 + 1 = 6 - 6/2 + 0/2 + 1 = 4$

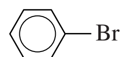
Intensidad esperada de M+1 a partir de la tabla 22.2:

$$\underset{\text{Carbono}}{1{,}08(6)} + \underset{\text{Hidrógeno}}{0{,}012(6)} + \underset{\text{Oxígeno}}{0{,}038(1)} = 6{,}59\%$$

Intensidad observada de M+1 = 68/999 = 6,8%

Intensidad observada de M+2 = 0,005 8(6)(5) + 0,205(1) = 0,38

Intensidad observada de M+2 = 0,3%

b)  Br $\quad C_6H_5Br$: $M^{+\bullet} = 156$

Los dos picos casi iguales en a *m/z* 156 y 158 indican bromo.

Anillos + dobles enlaces = $c - h/2 + n/2 + 1 = 6 - 6/2 + 0/2 + 1 = 4$

↑ *h* incluye H + Br

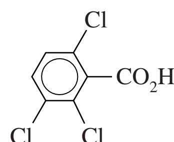
Intensidad esperada de M+1 = $\underset{\text{Carbono}}{1{,}08(6)} + \underset{\text{Hidrógeno}}{0{,}012(5)} = 6{,}54\%$

Intensidad observada de M+1 = 46/566 = 8,1%

Intensidad esperada de M+2 = $\underset{\text{Carbono}}{0{,}005\,8(6)(5)} + \underset{\text{Bromo}}{97{,}3(1)} = 97{,}5\%$

Intensidad observada de M+2 = 520/566 = 91,9%

El pico M+3 es el compañero isotópico del pico M+2 ($C_6H_5{}^{81}Br$). M+3 contiene ^{81}Br más o bien 1 ^{13}C o bien 1 ^{2}H. Por consiguiente, la intensidad esperada de M+3 (relativa a $C_6H_5{}^{81}Br$ a M+2) es 1,08(6) + 0,012(5) = 6,54% de intensidad predicha de $C_6H_5{}^{81}Br$ a M+2 = (0,065 4)(97,3) = 6,4% de $M^{+\bullet}$. La intensidad observada de M+3 es 35/566 = 6,2%.

c) 

$C_7H_3O_2Cl_3$: $M^{+\bullet} = 224$

A partir de la figura 22.7, las relaciones M : M+2 : M+4 se asemejan a las de una molécula que contiene 3 átomos de cloro. A continuación se muestra la estructura correcta, pero no hay forma de poder asignar esa composición a un isómero a partir de los datos disponibles.

Anillos + dobles enlaces = $c - h/2 + n/2 + 1 = 7 - 6/2 + 0/2 + 1 = 5$

Intensidad esperada de M+1 de la tabla 22.2:

$$\underset{\text{Carbono}}{1{,}08(7)} + \underset{\text{Hidrógeno}}{0{,}012(3)} + \underset{\text{Oxígeno}}{0{,}038(2)} = 7{,}67\%$$

Intensidad observada de M+1 = 63/791 = 8,0%.

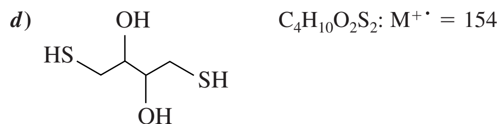
Intensidad esperada de M+2 = 0,005 8(7)(6) + 0,205(2) + 32,0(3) = 96,7%. Intensidad observada = 754/791 = 95,4%.

El pico M+3 es el compañero isotópico de $C_7H_3O_2{}^{35}Cl_2{}^{37}Cl$ en M+2. El M+3 contiene un ^{37}Cl más 1 ^{13}C o un 1 ^{2}H o un 1 ^{17}O. La intensidad esperada de M+3 (relativa a $C_7H_3O_2{}^{35}Cl_2{}^{37}Cl$ a M+2) = 1,08(7) + 0,012(3) + 0,038(2) = 7,67% de la intensidad predicha de $C_7H_3O_2{}^{35}Cl_2{}^{37}Cl$ a M+2. La intensidad predicha de $C_7H_3O_2{}^{35}Cl_2{}^{37}Cl$ es 32,0(3) = 96,0% de $M^{+\bullet}$. La intensidad esperada de M+3 = 7,67% de 96,0% = 7,4% de $M^{+\bullet}$. La intensidad observada = 60/791 = 7,6%.

M+4 está compuesta principalmente de $C_7H_3O_2{}^{35}Cl^{37}Cl_2$ más una pequeña cantidad de $C_7H_3{}^{16}O^{18}O^{35}Cl_2{}^{37}Cl$. Otras fórmulas como $^{12}C_6{}^{13}CH_2{}^{16}O^{17}O^{35}Cl_2{}^{37}Cl$ también contribuyen a M+4, pero estas son todavía menos probables, porque tienen dos isótopos menores (^{13}C y ^{17}O). La intensidad esperada de M+4 para $C_7H_3O_2{}^{35}Cl^{37}Cl_2$ es 5,11(3)(2) = 30,7% de $M^{+\bullet}$. La contribución de $C_7H_3{}^{16}O^{18}O^{35}Cl_2{}^{37}Cl$ se basa en la intensidad predicha de $C_7H_3O_2{}^{35}Cl_2{}^{37}Cl$ en M+2. La intensidad predicha de $C_7H_3O_2{}^{35}Cl_2{}^{37}Cl$ es 32,0(3) = 96,0% de $M^{+\bullet}$. La intensidad predicha de $C_7H_3{}^{16}O^{18}O^{35}Cl_2{}^{37}Cl$ en M+4 es 0,205(2) = 0,410% de 96,0% = 0,4%. La intensidad esperada total de M+4 es 30,7% + 0,4% = 31,1% de $M^{+\bullet}$. Intensidad observada = 264/791 = 33,4%.

La intensidad esperada de M+5 a partir de $^{12}C_6{}^{13}CH_3O_2{}^{35}Cl^{37}Cl_2$ y $^{12}C_7H_2{}^{2}HO_2{}^{35}Cl^{37}Cl_2$ y $C_7H_3{}^{16}O^{17}O^{35}Cl^{37}Cl_2$ se basa en la intensidad predicha de $C_7H_3O_2{}^{35}Cl^{37}Cl_2$ en M+4. M+5 debería tener 1,08(7) + 0,012(3) + 0,038(2) = 7,7% de $C_7H_3O_2{}^{35}Cl^{37}Cl_2$ en M+4 = 7,7% de 30,7% = 2,4%. Intensidad observada = 19/791 = 2,4%.

Intensidad esperada de M+6 a partir de $C_7H_3O_2{}^{37}Cl_3$ es 0,544(3)(2)(1) = 3,26% de $M^{+\bullet}$. También habrá una pequeña contribución de $C_7H_3{}^{16}O^{18}O^{35}Cl^{37}Cl_2$, que será 0,205(2) = 0,410% de la intensidad predicha de $C_7H_3{}^{16}O^{35}Cl^{37}Cl_2$ = 0,410% de 30,7% de $M^{+\bullet}$ = 0,13% de $M^{+\bullet}$. La intensidad total observada en M+6 es por consiguiente 3,26 + 0,13 = 3,4% de $M^{+\bullet}$. Intensidad observada = 29/791 = 3,7%.

d) 

$C_4H_{10}O_2S_2$: $M^{+\bullet} = 154$

El azufre da un pico significativo M+2 (4,52% de M por sulfuro). El M+2 observado es 12/122 = 9,8%, que podría representar dos átomos de azufre. El compuesto $C_4H_{10}O_2S_2$ tiene dos átomos de azufre y una masa molecular de 154. A continuación se muestra la estructura conocida, pero no se podría deducir la estructura a partir de la composición.

$$\text{Anillos + dobles enlaces} = c - h/2 + n/2 + 1$$
$$= 4 - 10/2 + 0/2 + 1 = 0$$

Intensidad esperada de M+1:

$$\underset{\text{Carbono}}{1{,}08(4)} + \underset{\text{Hidrógeno}}{0{,}012(10)} + \underset{\text{Oxígeno}}{0{,}038(2)} + \underset{\text{Azufre}}{0{,}801(2)} = 6{,}12\%$$

Intensidad observada de M+1 = 9/122 = 7,4%

Intensidad esperada de M+2 = 0,005 8(4)(3) + 0,205(2) + 4,52(2) = 9,52%. Intensidad observada = 12/122 = 9,8%.

22.G. ***a***) Para hallar el factor de respuesta, insertamos los valores de la primera línea de la tabla en la ecuación:

$$\frac{\text{área de la señal de analito}}{\text{área de la señal de patrón}} = F\left(\frac{\text{concentración de analito}}{\text{concentración de patrón}}\right)$$

$$\frac{11\,438}{2\,992} = F\left(\frac{13{,}60 \times 10^2}{3{,}70 \times 10^2}\right) \Rightarrow F = 1{,}04_0$$

Con los dos siguientes grupos de datos, se halla $F = 1{,}02_0$ y $1{,}06_4$, que dan un valor medio de $F = 1{,}04_1$.

b) La concentración del patrón interno en la mezcla de cafeína-D_3 más cola es

$$(1{,}11 \text{ g/L}) \times \frac{0{,}050\,0 \text{ mL}}{1{,}050 \text{ mL}} = 52{,}8_6 \text{ mg/L}$$

La concentración de cafeína en la disolución que se analiza por cromatografía es

$$\frac{\text{área de la señal de analito}}{\text{área de la señal de patrón}} = F\left(\frac{\text{concentración de analito}}{\text{concentración de patrón}}\right)$$

$$\frac{1\,733}{1\,144} = 1{,}04_1\left(\frac{[\text{cafeína}]}{52{,}8_6 \text{ mg/L}}\right) \Rightarrow [\text{cafeína}] = 76{,}9 \text{ mg/L}$$

La bebida desconocida había sido diluida de 1,00 a 1,050 mL cuando se añadió el patrón. Por tanto, la concentración de la cafeína en la bebida original era (1,050)(76,9 mg/L) = 80,8 mg/L.

Capítulo 23

23.A. ***a***) $k_1' = \dfrac{t_{r1} - t_m}{t_m}$

$$\Rightarrow t_m = \frac{t_{r1}}{k_1' + 1} = \frac{10{,}0}{5{,}00} = 2{,}00 \text{ min}$$

$$t_{r2} = t_m(k_2' + 1) = 2{,}00\,(5{,}00 + 1) = 12{,}0 \text{ min}$$

$$\sigma_1 = \frac{t_{r1}}{\sqrt{N}} = \frac{10{,}0}{\sqrt{1\,000}} = 0{,}316 \text{ min}$$

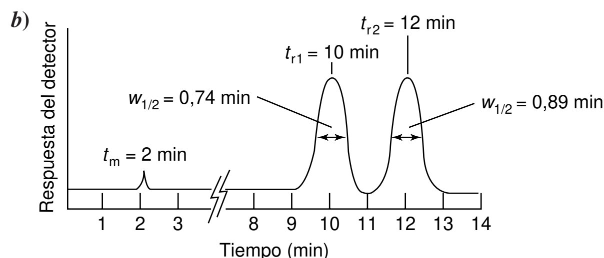
$$\Rightarrow = w_{1/2} \text{ (pico 1)} = 2{,}35\sigma_1 = 0{,}74 \text{ min}$$

$$w_1 = 4\sigma_1 = 1{,}26 \text{ min}$$

$$\sigma_2 = \frac{t_{r2}}{\sqrt{N}} = \frac{12{,}0}{\sqrt{1\,000}} = 0{,}379 \text{ min}$$

$$\Rightarrow w_{1/2} \text{ (pico 2)} = 2{,}35\sigma_2 = 0{,}89 \text{ min}$$

$$w_2 = 4\sigma_2 = 1{,}52 \text{ min}$$

b) 

c) $\text{Resolución} = \dfrac{\Delta t_r}{w_{av}} = \dfrac{2}{[(1{,}26 + 1{,}52)/2]} = 1{,}44$

23.B. ***a***) $\text{Fracción remanente} = q = \dfrac{V_1}{V_1 + KV_2}$

$$0{,}01 = \frac{10}{10 + 4{,}0V_2} \Rightarrow V_2 = 248 \text{ mL}$$

b) $q^3 = 0{,}01 = \left(\dfrac{10}{10 + 4{,}0V_2}\right)^3 \Rightarrow V_2 = 9{,}1$ mL, y volumen total = 27,3 mL.

23.C. ***a***) Distancias relativas medidas en la figura 23.7:

$t_m = 10{,}_4$
$t_r' = 39{,}_8$ para el octano
$t_r' = 76{,}_0$ para el nonano
$k' = t_r'/t_m = 3{,}8_3$ para el octano y $7{,}3_1$ para el nonano

b) Sea t_s el tiempo que pasa en la fase estacionaria, t_m el tiempo en la fase móvil, y t el tiempo total en la columna. Sabemos que $k' = t_s/t_m$. Pero

$$t = t_s + t_m = t_s + \frac{t_s}{k'}$$
$$= t_s\left(1 + \frac{1}{k'}\right) = t_s\left(\frac{k' + 1}{k'}\right)$$

Por consiguiente

$$t_s/t = \frac{k'}{k' + 1} = 3{,}8_3/4{,}8_3 = 0{,}79_3$$

c) $\alpha = t_r'(\text{nonano})/t_r'(\text{octano}) = 76{,}_0/39{,}_8 = 1{,}9_1$.

d) $K = k'V_m/V_s = 3{,}8_3(V_m/\tfrac{1}{2}V_m) = 7{,}6_6$.

23.D. ***a***) Para el acetato de etilo, medimos $t_r = 11{,}3$ y $w = 1{,}5$ mm. Por tanto, $N = 16t_r^2/w^2 = 910$ platos. Para el tolueno, los valores son $t_r = 36{,}2$, $w = 4{,}2$ y $N = 1\,200$ platos.

b) Esperamos un $w_{1/2} = (2{,}35/4)w$. El valor medido de $w_{1/2}$ concuerda bien con el valor calculado.

23.E. La columna está sobresaturada, y eso hace que el pico aumente gradualmente y caiga de forma brusca. A medida que disminuye el tamaño de muestra disminuye la saturación, y el pico se hace más simétrico.

23.F. ***a***) $k_2' = \alpha k_1' = (1{,}068)(5{,}16) = 5{,}51_1$

$$k_{av} = \tfrac{1}{2}(k_1' + k_2') = 5{,}33_5$$

$$R = \frac{\sqrt{N}}{4}\left(\frac{\alpha - 1}{\alpha}\right)\left(\frac{k_2'}{1 + k_{av}}\right)$$

$$1{,}00 = \frac{\sqrt{N}}{4}\left(\frac{0{,}068}{1{,}068}\right)\left(\frac{5{,}51}{1 + 5{,}33_5}\right) \Rightarrow N = 5\,215$$

$$L = (5\,215 \text{ platos})(0{,}520 \text{ mm/plato}) = 2{,}71 \text{ m}$$

b) $k'_1 = \frac{t_{r1} - t_m}{t_m}$

$$5{,}16 = \frac{t_{r1} - 2{,}00}{2{,}00} \Rightarrow t_{r1} = 12{,}32 \text{ min}$$

$$k'_2 = 5{,}51_1 = \frac{t_{r2} - 2{,}00}{2{,}00} \Rightarrow t_{r2} = 13{,}02 \text{ min}$$

$$\Delta t = 13{,}02 - 12{,}32 = 0{,}70 \text{ min}$$

$$w_1 = \frac{4t_{r1}}{\sqrt{N}} = \frac{4(12{,}32)}{\sqrt{5\,215}} = 0{,}68 \text{ min}$$

$$w_2 = \frac{4t_{r2}}{\sqrt{N}} = \frac{4(13{,}02)}{\sqrt{5\,215}} = 0{,}72 \text{ min}$$

c) $k' = KV_s/V_m$

$5{,}16 = K(0{,}30) \Rightarrow K = 17{,}_2$

Capítulo 24

24.A. ***a)*** $$S = [\text{butanol}] = \frac{234 \text{ mg}/74{,}12 \text{ g/mol}}{10{,}0 \text{ mL}} = 0{,}315_7 \text{ M}$$

$$X = [\text{hexanol}] = \frac{312 \text{ mg}/102{,}17 \text{ g/mol}}{10{,}0 \text{ mL}} = 0{,}305_4 \text{ M}$$

$$\frac{A_X}{[X]} = F\left(\frac{A_S}{[S]}\right) \Rightarrow \frac{1{,}45}{[0{,}305_4 \text{ M}]} = F\left(\frac{1{,}00}{[0{,}315_7 \text{ M}]}\right)$$
$$\Rightarrow F = 1{,}49_9$$

b) Se estiman las áreas midiendo la altura y $w_{1/2}$ en mm. Puede ocurrir que se obtenga una solución distinta de la dada, debido a que el tamaño de la figura en el libro es diferente de la original. Sin embargo, las áreas relativas de picos deben ser las mismas.

Butanol: altura = 41,3 mm; $w_{1/2}$ = 2,2 mm;
área = 1,064 × altura de pico × $w_{1/2}$
= $96{,}_7$ mm²

Hexanol: altura = 21,9 mm; $w_{1/2}$ = 6,9 mm;
área= 161 mm²

c) No se da el volumen de la disolución, pero la concentración es directamente proporcional a la masa. Podemos sustituir las masas por concentraciones en la ecuación del patrón interno:

$$\frac{161}{[\text{masa de hexanol}]} = 1{,}49_9\left(\frac{96{,}_7}{[112 \text{ mg}]}\right) \Rightarrow \text{hexanol} = 1{,}2_4 \times 10^2 \text{ mg}$$

d) El valor más incierto es la anchura del pico del butanol, que es bastante estrecho. Esta incertidumbre es ~5–10%.

24.B. S = [pentanol]; X = [hexanol]. Sustituimos milimoles por concentración, porque el volumen es desconocido, y las concentraciones son proporcionales a los milimoles.

Para la mezcla patrón podemos escribir

$$\frac{A_X}{[X]} = F\left(\frac{A_S}{[S]}\right) \Rightarrow \frac{1\,570}{[1{,}53]} = F\left(\frac{922}{[1{,}06]}\right) \Rightarrow F = 1{,}18_0$$

Para la mezcla desconocida,

$$\frac{816}{[X]} = 1{,}18_0\left(\frac{843}{[0{,}57]}\right) \Rightarrow [X] = 0{,}47 \text{ mmol}$$

24.C. ***a)*** Entre nonano (C_9H_{20}) y decano ($C_{10}H_{22}$).

b) Los tiempos de retención corregidos son 13,83 (C_{10}) y 15,42 min (C_{11})

$$1050 = 100\left[10 + (11 - 10)\frac{\log t'_r\,(\text{desconocido}) - \log 13{,}83}{\log 15{,}42 - \log 13{,}83}\right]$$

$$\Rightarrow t'_r\,(\text{desconocido}) = 14{,}60 \text{ min} \Rightarrow t_r\,(\text{desconocido}) = 16{,}40 \text{ min}$$

24.D. ***a)*** La representación de log t frente a (número de átomos de C) debería ser una línea bastante recta en una serie homóloga de compuestos.

Pico	t'_r	log t'_r
$n = 7$	2,9	0,46
$n = 8$	5,4	0,73
$n = 14$	85,8	1,93
Desconocido	41,4	1,62

De la curva log t'_r frente a n resulta que n = 12 para el desconocido.

b) $k' = t'_r/t_m = 41{,}4/1{,}1 = 38$

24.E. ***a)*** El número de platos es proporcional a la longitud de la columna. Si todo se mantiene constante menos la longitud, se puede decir a partir de la ecuación 23.30 que

$$\frac{1{,}5}{1{,}0} = \frac{R_2}{R_1} = \frac{\sqrt{N_2}}{\sqrt{N_1}} \Rightarrow N_2 = 2{,}25N_1$$

La columna deber ser 2,25 veces más larga para conseguir la resolución deseada y el tiempo de elución debe ser 2,25 veces mayor.

b) Si todo se mantiene constante excepto α, se puede decir, de acuerdo con la ecuación 23.30, que

$$\frac{1{,}5}{1{,}0} = \frac{R_2}{R_1} = \frac{(\alpha_2 - 1)/\alpha_2}{(\alpha_1 - 1)/\alpha_1} = \frac{(\alpha_2 - 1)/\alpha_2}{(1{,}016 - 1)/1{,}016}$$
$$\Rightarrow \alpha_2 = 1{,}024_2$$

Los alcoholes son polares, por tanto se podría aumentar probablemente su retención relativa escogiendo una fase estacionaria más polar. $(\text{difenil})_{0,05}(\text{dimetil})_{0,95}$ polisiloxano es una fase no polar. Se podría escoger una fase de polaridad intermedia como $(\text{difenil})_{0,35}(\text{dimetil})_{0,65}$polisiloxano. La fase más polar probablemente retendrá a los alcoholes con más intensidad, y aumentará su tiempo de retención. No hay manera de predecir cuánto aumentará el tiempo de retención.

c) Si se mantiene todo igual excepto k' es >3, se puede afirmar, a partir de la ecuación 23.30, que

$$\frac{1{,}5}{1{,}0} = \frac{R_2}{R_1} = \frac{k'/(1 + k')}{3/(1 + 3)} \Rightarrow k' = -9{,}00$$

Un valor negativo del factor de capacidad es físicamente imposible. No se puede aumentar la resolución a 1,5 cambiando el factor de capacidad con una fase estacionaria más gruesa.

Capítulo 25

25.A. $$\frac{\text{Área}_A}{[A]} = F\left(\frac{\text{Área}_B}{[B]}\right) \Rightarrow \frac{10{,}86}{[1{,}03]} = F\left(\frac{4{,}37}{[1{,}16]}\right) \Rightarrow F = 2{,}79_9$$

La concentración del patrón interno (B) mezclado con el problema (A) es

$$12{,}49 \text{ mg}/25{,}00 \text{ mL} = 0{,}499\,6 \text{ mg/mL}$$

$$\frac{5{,}97}{[A]} = 2{,}79_9\left(\frac{6{,}38}{[0{,}499\,6]}\right) \Rightarrow [A] = 0{,}167_0 \text{ mg/mL}$$

$$[A] \text{ en la muestra original} = \frac{25{,}00}{10{,}00}(0{,}167_0 \text{ mg/mL})$$
$$= 0{,}418 \text{ mg/mL}$$

25.B. ***a)*** Ecuación 23.16: $k' = \frac{t_r - t_m}{t_m} \Rightarrow \frac{t_1 - 1{,}00}{1{,}00} = 1{,}35$

$$\Rightarrow t_1 = 2{,}35 \text{ min}$$

Ecuación 23.15: $= \alpha = \frac{t'_{r2}}{t'_{r1}} \Rightarrow 4{,}53 = \frac{t_2 - 1{,}00}{t_1 - 1{,}00} \Rightarrow t_2 = 7{,}12$ min

Ecuación 23.23: resolución $= \frac{\Delta t_r}{w_{av}}$

$$\Rightarrow 7{,}7 = \frac{7{,}12 - 2{,}35}{w_{av}} \Rightarrow w_{av} = 0{,}62 \text{ min}$$

b) Por la ecuación 23.28b sabemos que $w_{1/2}$ es proporcional a t_r, si N es constante. Por tanto $\frac{w_{1/2}\text{ (pico 1)}}{w_{1/2}\text{ (pico 2)}} = \frac{t_1}{t_2} = \frac{2{,}35}{7{,}12} = 0{,}330$. Sabemos que w_{av}, la anchura media en la base es 0,62 min. Para un pico, $w = 4\sigma$ y $w_{1/2} = 2{,}35\sigma$, por tanto $w = 1{,}70 w_{1/2}$.

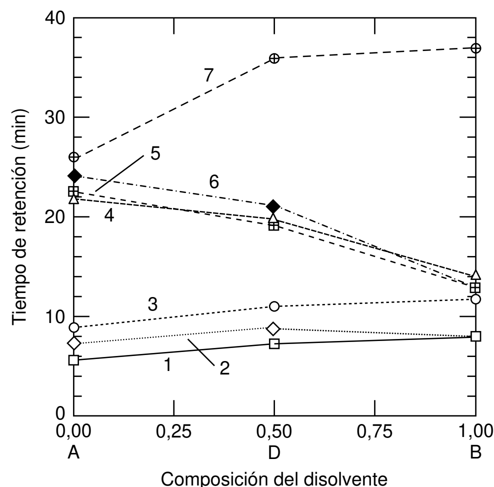
$$w_{av} = 0{,}62 = \tfrac{1}{2}(w_1 + w_2)$$
$$= \tfrac{1}{2}[1{,}70 w_{1/2}\text{ (pico 1)} + 1{,}70 w_{1/2}\text{ (pico 2)}]$$

Sustituyendo $w_{1/2}$ (pico 1) $= 0{,}330 w_{1/2}$ (pico 2) en la ecuación anterior resulta $w_{1/2}$ (pico 2) $= 0{,}54_8$ min. Por tanto, $w_{1/2}$ (pico 1) $= 0{,}330 w_{1/2}$ (pico 2) $= 0{,}18_1$ min.

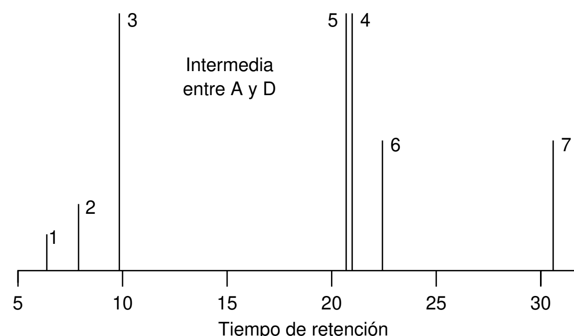
c) Como las áreas son iguales, podemos decir

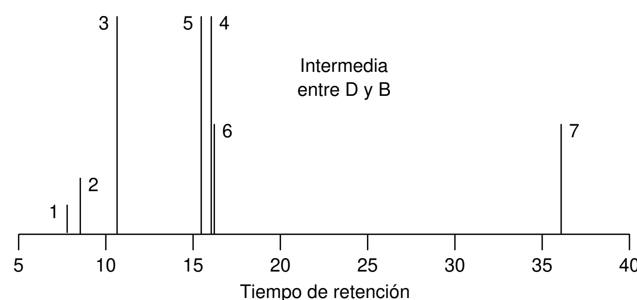
$$\text{altura}_R \times w_R = \text{altura}_S \times w_S$$
$$\Rightarrow \frac{\text{altura}_R}{\text{altura}_S} = \frac{w_S}{w_R} = \frac{0{,}54_8}{0{,}18_1} = 3{,}0$$

25.C.



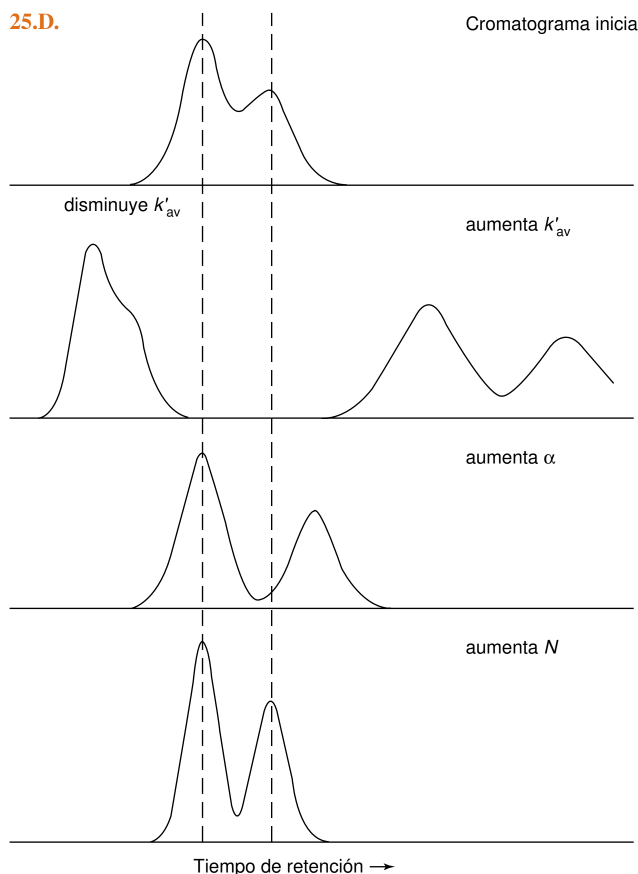
Composición del disolvente :	Picos 1	2	3	4	5	6	7
0,0	5,6	7,2	8,7	21,6	22,3	24,0	25,5
0,5	7,1	8,5	10,8	19,5	19,0	20,9	35,7
1,0	8,0	8,0	11,5	13,8	12,8	12,8	37,0
Posiciones predichas (por interpolación lineal)							
0,25	6,35	7,85	9,75	21,05	20,65	22,45	30,60
0,75	7,55	8,25	11,15	16,65	15,90	16,85	36,35





b) A: 30% acetonitrilo/70% de tampón
B: 40% metanol/60% de tampón
D: 15% acetonitrilo/20% metanol/65% de tampón
Entre A y D:
22,5% acetonitrilo/10% metanol/67,5% de tampón
Entre D y B:
7,5% acetonitrilo/30% metanol/62,5% de tampón

25.D.



[Adaptado de L. R. SNYDER, J. J. KIRKLAND y J. L. GLAJCH, *Practical HPLC Method Development* (New York, Wiley, 1997).]

Capítulo 26

26.A. A 13,03 mL de 0,022 74 M NaOH = 0,296 3 mmol de OH^-, que deben ser igual a la carga catiónica total (= $2[VO^{2+}] + 2[H_2SO_4]$) en la alícuota de 5,00 mL. En 50,0 mL hay, por tanto, 2,963 mmol de carga catiónica. El contenido de VO^{2+} es (50,0 mL) (0,024 3 M) = 1,215 mmol = 2,43 mmol de carga. El H_2SO_4 por tanto, debe ser (2,963 − 2,43)/2 = $0{,}266_5$ mmol.

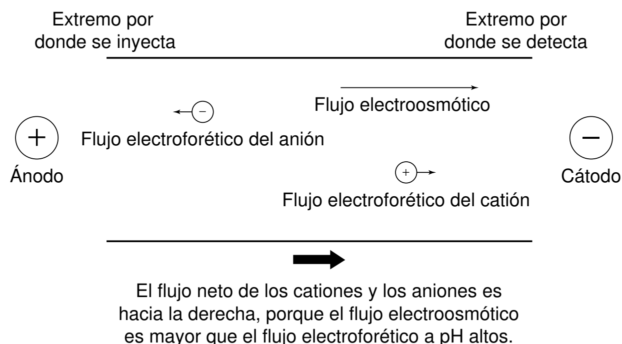
1,215 mmol $VOSO_4$ = 0,198 g $VOSO_4$ en 0,244 7 g muestra = 80,9%
$0{,}266_5$ mmol H_2SO_4 = 0,026 1 g H_2SO_4 en 0,244 7 g muestra = 10,7%
H_2O (por diferencia) = 8,4%

26.B. ***a)*** Como el intervalo de capacidad de fraccionamiento del Sephadex G-50 es 1500-30000, la hemoglobina no debe detenerse y debe eluirse con un volumen de 36,4 mL.

b) El ^{22}NaCl debe exigir que pase un volumen igual al de la columna. Despreciando el volumen ocupado por el gel, esperamos que el NaCl precise $\pi r^2 \times$ longitud = $\pi(1{,}0 \text{ cm})^2(40 \text{ cm})$ = 126 mL de disolvente.

c) $$K_{av} = \frac{V_r - V_0}{V_t - V_0} \Rightarrow V_r = K_{av}(V_t - V_0) + V_0$$
$$= 0{,}65(126 - 36{,}4) + 36{,}4 = 95 \text{ mL}$$

26.C. ***a)***



b) I^- tiene una movilidad mayor que Cl^-. Por tanto, I^- avanza más rápido que Cl^- (porque la electroforesis se opone a la electroósmosis) y se eluye después que el Cl^-. La movilidad del Br^- es mayor que la del I^- según la tabla 15-1. Por consiguiente, el Br^- tendrá un tiempo de migración mayor que el I^-.

c) El I^- no hidratado tiene un tamaño mayor que el Cl^-, por tanto la densidad de carga en el I^- es menor que en el Cl^-. Por tanto, el I^- tendrá un radio hidratado menor que el Cl^-. Esto significa que el I^- experimenta menor fricción que el Cl^- y una mayor movilidad que éste.

Capítulo 27

27.A. Un mol de grupos etoxilo produce un mol de AgI. 29,03 mg de AgI = 0,123 65 mmol. La cantidad de compuesto analizado es 25,42 mg/(417 g/mol) = 0,06096 mmol. Hay

$$\frac{0{,}123\,65 \text{ mmol de grupos etoxilo}}{0{,}060\,96 \text{ mmol de compuesto}} = 2{,}03\ (= 2) \text{ grupos etoxilo/molécula}$$

27.B. Hay un mol de SO_4^{2-} en cada mol de reactivo y de producto. Sea x = g de K_2SO_4 y y = g de $(NH_4)_2SO_4$.

$$x + y = 0{,}649 \text{ g} \quad \textbf{(1)}$$
$$\underbrace{\frac{x}{174{,}27}}_{\text{Moles de } K_2SO_4} + \underbrace{\frac{y}{132{,}14}}_{\text{Moles de } (NH_4)_2SO_4} = \underbrace{\frac{0{,}977}{233{,}39}}_{\text{Moles de } BaSO_4} \quad \textbf{(2)}$$

Sustituyendo $y = 0{,}649 - x$, en la ecuación 2, resulta x = 0,397 g = 61,1% de la muestra.

27.C. Fórmulas y masas atómicas: Ba(137,327), Cl(35,453), K(39,098), H_2O(18,015), KCl(74,551), $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (244,26). H_2O perdida = 1,783 9 − 1,562 3 = 0,221 6 g = $1{,}230\,1 \times 10^{-2}$ mol de H_2O. Por cada dos mol de H_2O perdidos, debe haber un mol de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ $1{,}230\,1 \times 10^{-2}$ mol de H_2O implican que debe haber $6{,}150\,4 \times 10^{-3}$ mol de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Esta cantidad de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ son 1,502 4 g. El contenido de Ba y Cl en $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ es

$$\text{Ba} = \left(\frac{137{,}33}{244{,}26}\right)(1{,}502\,4 \text{ g}) = 0{,}844\,69 \text{ g}$$
$$\text{Cl} = \left(\frac{2(35{,}453)}{244{,}26}\right)(1{,}502\,4 \text{ g}) = 0{,}436\,13 \text{ g}$$

Como la muestra total pesa 1,783 9 g y contiene 1,502 4 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, la muestra debe contener 1,783 9 − 1,502 4 = 0,281 5 g de KCl, que contiene

$$K = \left(\frac{39{,}098}{74{,}551}\right)(0{,}281\,5) = 0{,}147\,63 \text{ g}$$

$$Cl = \left(\frac{35{,}453}{74{,}551}\right)(0{,}281\,5) = 0{,}133\,87 \text{ g}$$

El porcentaje en peso de cada elemento es:

$$Ba = \frac{0{,}844\,69}{1{,}783\,9} = 47{,}35\%$$

$$K = \frac{0{,}147\,63}{1{,}783\,9} = 8{,}276\%$$

$$Cl = \frac{0{,}436\,13 + 0{,}133\,87}{1{,}783\,9} = 31{,}95\%$$

27.D. Sea x = masa de $Al(BF_4)_3$ e y = masa de $Mg(NO_3)_3$. Podemos decir que $x + y = 0{,}282\,8$ g. Además sabemos que

$$\text{mol de tetrafluoroborato de nitrón} = 3(\text{moles de } Al(BF_4)_3) = \frac{3x}{287{,}39}$$

$$\text{mol de nitrato de nitrón} = 2(\text{moles de } Mg(NO_3)_2) = \frac{2y}{148{,}31}$$

Igualando la masa del producto y la masa del tetrafluoroborato de nitrón más la masa del nitrato de nitrón, podemos escribir

$$\underset{\text{Masa del producto}}{1{,}322} = \underset{\text{Masa del tetrafluoroborato de nitrón}}{\left(\frac{3x}{287{,}39}\right)(400{,}18)} + \underset{\text{Masa del nitrato de nitrón}}{\left(\frac{2y}{148{,}31}\right)(375{,}39)}$$

Sustituyendo $x = 0{,}282\,8 - y$ en esta ecuación nos permite hallar y = 0,158 9 g de $Mg(NO_3)_2$ = 1,072 mmol de Mg = 0,026 05 g de Mg = 9,210% de la muestra sólida original.

Capítulo 28

28.A. ***a***) Número esperado de esferas rojas = np_{rojas} = (1 000)(0,12) = 120. Número esperado de amarillas = $nq_{\text{amarillas}}$ = (1 000)(0,88) = 880.

b) absoluto: $\sigma_{\text{rojas}} = \sigma_{\text{amarillas}} = \sqrt{npq}$
$= \sqrt{(1\,000)(0{,}12)(0{,}88)} = 10{,}28$

relativo: $\sigma_{\text{rojas}} / n_{\text{rojas}} = 10{,}28/120 = 8{,}56\%$
$\sigma_{\text{amarillas}}/n_{\text{amarillas}} = 10{,}28/880 = 1{,}17\%$

c) Para 4 000 esferas, $n_{\text{rojas}} = 480$ y $n_{\text{amarillas}} = 3\,520$.

$\sigma_{\text{rojas}} = \sigma_{\text{amarillas}} = \sqrt{npq} = \sqrt{(4\,000)(0{,}12)(0{,}88)} = 20{,}55$.
$\sigma_{\text{rojas}}/n_{\text{rojas}} = 4{,}28\%$. $\sigma_{\text{amarillas}}/n_{\text{amarillas}} = 0{,}58\%$

d) 2, $\sqrt{n}$

e) $\dfrac{\sigma_{\text{rojas}}}{n_{\text{rojas}}} = 0{,}02 = \dfrac{\sqrt{n(0{,}12)(0{,}88)}}{(0{,}12)n}$
$\Rightarrow n = 1{,}83 \times 10^4$

28.B. ***a***) $mR^2 = K_s \Rightarrow m(10)^2 = 36 \Rightarrow m = 0{,}36$ g

b) Una incertidumbre de ±20 cuentas por segundo por gramo es 100 × 20/237 = 8,4%.

$$n = \frac{t^2 s_s^2}{e^2} \approx \frac{(1{,}96)^2(0{,}10)^2}{(0{,}084)^2} = 5{,}4 \approx 5$$

$\Rightarrow t = 2{,}776$ (4 grados de libertad)

$$n \approx \frac{(2{,}776)^2(0{,}10)^2}{(0{,}084)^2} = 10{,}9 \approx 11 \Rightarrow t = 2{,}228$$

$$n \approx \frac{(2{,}228)^2(0{,}10)^2}{(0{,}084)^2} = 7{,}0 \approx 7 \Rightarrow t = 2{,}447$$

$$n \approx \frac{(2{,}447)^2(0{,}10)^2}{(0{,}084)^2} = 8{,}5 \approx 8 \Rightarrow t = 2{,}365$$

$$n \approx \frac{(2{,}365)^2(0{,}10)^2}{(0{,}084)^2} = 7{,}9 \approx 8$$

28.C. 1. La figura muestra que se produce coprecipitación en agua destilada, de modo que primero se debe demostrar que ocurre coprecipitación en agua de mar, que tiene una mayor concentración salina. Esto se puede hacer añadiendo Pb^{2+} patrón a agua de mar real y a agua de mar artificial (disolución de NaCl), y repitiendo el experimento de la figura.

2. Para demostrar que la coprecipitación de Pb^{2+} no disminuye la concentración de los compuestos de alquilplomo se deben preparar muestras de agua de mar artificial, que contengan cantidades conocidas de compuestos de alquilplomo (sin Pb^{2+}), y llevar a cabo un análisis de redisolución. Después se debe añadir un exceso conocido de Pb^{2+} a una disolución semejante que contenga un compuesto de alquilplomo, y se debe llevar a cabo la coprecipitación con $BaSO_4$. A continuación, se debe analizar la disolución resultante mediante voltametría de disolución. Si la señal es la misma que sin coprecipitación de Pb^{2+}, se puede decir que la coprecipitación no reduce la concentración de alquilplomo en el agua de mar.

28.D. Tanto la materia inorgánica soluble en ácidos y como materia orgánica se pueden disolver probablemente (por oxidación) mediante incineración seca con $HNO_3 + H_2SO_4$ en una bomba recubierta internamente de teflón en un horno de microondas. El residuo insoluble se debe lavar bien con agua y los lavados se deben unir a la disolución ácida. Después de secar el residuo, se lo puede fundir con uno de los fundentes que aparecen en la tabla 28.6, disolver en ácido nítrico, y combinar con la disolución anterior.

Capítulo 29

29.A. Desviación estándar de 9 muestras = $0{,}000\,6_{44}$
blanco medio = $0{,}001\,1_{89}$

Para 9 − 1 = 8 grados de libertad, $t = 2{,}896$

Límite de detección de señal = $y_{\text{blanco}} + t \cdot s$
$= 0{,}001\,1_{89} + (2{,}896)(0{,}000\,6_{44}) = 0{,}003\,0_6$

A partir de la ley de Beer, la concentración correspondiente al límite de detección de la señal es

$$\frac{\text{absorbancia}}{\text{absortividad} \times \text{longitud de camino óptico}} =$$

$$\frac{0{,}003\,0_6 - 0{,}001\,1_{89}}{(2{,}24 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1})(1{,}000 \text{ cm})} = 8{,}3 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Límite de cuantificación de la señal = $0{,}001\,1_{89} + (10)(0{,}000\,6_{44}) = 0{,}007\,6_3$

$$\text{Límite de cuantificación de la concentración} = \frac{0{,}007\,6_3 - 0{,}001\,1_{89}}{(2{,}24 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1})(1{,}000 \text{ cm})}$$
$$= 2{,}9 \times 10^{-7} \text{ M}$$

29.B. ***a*)** Análisis de la clorofila de la hierba del punto 1

Muestra	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
g/L	1,09	1,26	1,19	1,23	0,85
	0,86	0,96	1,21	1,30	0,65
	0,93	0,80	1,27	0,97	0,86
	0,99	0,73	1,12	0,97	1,03
Media dentro de la muestra	$0{,}96_{75}$	$0{,}93_{75}$	$1{,}19_{75}$	$1{,}11_{75}$	$0{,}84_{75}$
	$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$	$\bar{x}_3$	$\bar{x}_4$	$\bar{x}_5$
Desviación estándar dentro de la muestra	$0{,}09_{74}$	$0{,}23_{56}$	$0{,}06_{18}$	$0{,}17_{27}$	$0{,}15_{54}$
	s_1	s_2	s_3	s_4	s_5

h = número de muestras = 5 n = número de replicados = 4 nh = número total de medidas

CÁLCULO DE LA VARIANZA *DENTRO DE* LAS MUESTRAS:

Varianza dentro de muestras	9,492E-3	5,549E-2	3,825E-3	2,982E-2	2,416E-2
	s_1^2	s_2^2	s_3^2	s_4^2	s_5^2

Varianza media dentro de muestras $= s^2_{\text{dentro}} = \dfrac{1}{h}\sum (s_i^2) = \mathbf{0{,}024_{56}}$

Grados de libertad de la varianza dentro de muestras $= nh - h = 20 - 5 = \mathbf{15}$

CÁLCULO DE LA VARIANZA *ENTRE* MUESTRAS:

Media total $= \bar{x} = \dfrac{1}{nh}\sum(\text{todas las medidas}) = 1{,}01_{35}$

Varianza de los valores medios respecto del valor medio total $= s^2_{\text{medias}} = \dfrac{1}{h-1}\sum(\text{media de la muestra} - \bar{x})^2 = \mathbf{0{,}020_{03}}$

Grados de libertad de la varianza de los valores medios respecto de la media global $= h - 1 = \mathbf{4}$

$$s^2_{\text{entre}} = ns^2_{\text{medias}} = 4(0{,}020_{03}) = \mathbf{0{,}080_{12}}$$

COMPROBACIÓN DE LA HIPÓTESIS CON LA PRUEBA F

$h - 1 = 4$ grados de libertad ↘

$$F = \frac{s^2_{\text{entre}}}{s^2_{\text{dentro}}} = \frac{0{,}080_{12}}{0{,}024_{56}} = \mathbf{3{,}26} > 3{,}06 \text{ a la tabla 4.5}$$

$nh - h = 15$ grados de libertad ↗

El valor $F_{\text{tabulada}} = 3{,}06$ se obtuvo para 4 grados de libertad en el numerador y 15 en el denominador. Dado que $F_{\text{calculada}} > F_{\text{tabulada}}$, la diferencia de varianzas es significativa a un nivel de confianza del 95%.

ASIGNACIÓN DE FUENTES DE VARIANZA:

$$s^2_{\text{muestreo}} = \frac{1}{n}(s^2_{\text{entre}} - s^2_{\text{dentro}}) = \frac{1}{4}(0{,}080_{12} - 0{,}024_{56}) = 0{,}013_{89}$$

DESVIACIONES ESTÁNDAR :

$s_{\text{muestreo}} = \sqrt{s^2_{\text{muestreo}}} = \sqrt{0{,}013_{89}} = 0{,}11_8$ ⟵ desviación estándar de muestreo

$s_{\text{análisis}} = s_{\text{dentro}} = \sqrt{s^2_{\text{dentro}}} = \sqrt{0{,}024_{56}} = 0{,}15_7$ ⟵ desviación estándar analítica

La hoja de cálculo del análisis del análisis de la varianza para el punto 1 aparece como sigue:

	A	B	C	D	E	F	G
1	Análisis de la varianza: Clorofila A en el punto 1						
2							
3	Bri 1	Bri 2	Bri 3	Bri 4	Bri 5		
4	1,09	1,26	1,19	1,23	0,85		
5	0,86	0,96	1,21	1,30	0,65		
6	0,93	0,80	1,27	0,97	0,86		
7	0,99	0,73	1,12	0,97	1,03		
8							
9	Análisis de la varianza: Un factor único						
10							
11	RESUMEN						
12	*Grupos*	*Valores*	*Suma*	*Media*	*Varianza*		
13	Columna 1	4	3,87	0,9675	0,009492		
14	Columna 2	4	3,75	0,9375	0,055492		
15	Columna 3	4	4,79	1,1975	0,003825		
16	Columna 4	4	4,47	1,1175	0,029825		
17	Columna 5	4	3,39	0,8475	0,024158		
18							
19	Análisis de la varianza						
20	*Fuente de*						
21	*variación*	*SS*	*df*	*MS*	*F*	*P-valor*	*F crit*
22	Entre grupo	0,32048	4	0,08012	3,262436	0,0411	3,0556
23	Dentro de grupos	0,36838	15	0,02456			
24							
25	Total	0,68886	19				

Dado que $F_{\text{calculada}}$ (77,4) >> F_{tabulada} (3,06), la diferencia de varianzas es muy significativa.

$$s^2_{\text{entre}} = s^2_{\text{dentro}} + ns^2_{\text{muestreo}}$$

$$\Rightarrow s^2_{\text{muestreo}} = \frac{1}{n}(s^2_{\text{entre}} - s^2_{\text{dentro}}) = \frac{1}{4}(0{,}236\,33 - 0{,}003\,052)$$

$$= 0{,}058\,32$$

Desviaciones estándar:

$$s_{\text{muestreo}} = \sqrt{s^2_{\text{muestreo}}} = \sqrt{0{,}058\,32} = 0{,}24_1 \leftarrow \text{desviación estándar analítica}$$

$$s_{\text{análisis}} = s_{\text{intermedia}} = \sqrt{s^2_{\text{dentro}}} = \sqrt{0{,}003\,052} = 0{,}05_5 \leftarrow \text{desviación estándar de muestreo}$$

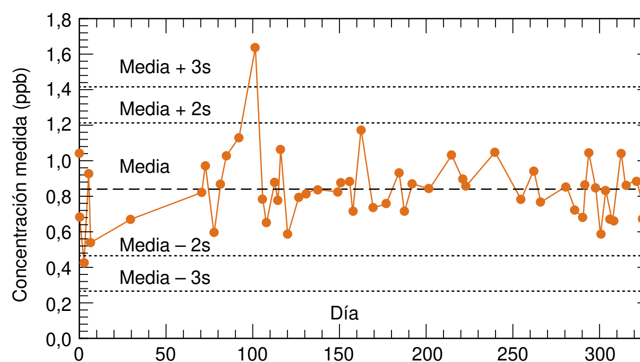
29.C. Para los datos de este problema, media $= 0{,}84_{11}$ y la desviación estándar $= 0{,}18_{88}$. Criterios de estabilidad son

- No debe haber observaciones fuera de las líneas de acción: una observación (día 101) está por encima de la línea de acción superior.
- No deben existir 3 puntos consecutivos entre las líneas de aviso y de acción: se cumple.
- No deben existir 7 puntos consecutivos todos por encima o todos por debajo de la línea de referencia: se cumple.
- No hay 6 puntos consecutivos crecientes o consecutivos decrecientes, donde quiera que estén: se cumple.
- No existen 14 puntos consecutivos que alternan hacia arriba y hacia abajo, independientemente de donde están: se cumple.
- No existe una distribución no aleatoria: se cumple.

b) Análisis de la clorofila en la hierba del lugar 2

	A	B	C	D	E	F	G
1	Análisis de la varianza: Clorofila A en el punto 2						
2							
3	Bri 6	Bri 7	Bri 8	Bri 9	Bri 10		
4	1,02	1,48	0,99	1,01	1,08		
5	0,93	1,57	0,94	0,88	1,02		
6	0,98	1,59	1,06	0,95	1,03		
7	1,06	1,51	1,08	0,97	0,96		
8							
9	Análisis de la varianza: Un factor único						
10							
11	RESUMEN						
12	*Grupos*	*Valores*	*Suma*	*Media*	*Varianza*		
13	Columna 1	4	3,99	0,9975	0,003092		
14	Columna 2	4	6,15	1,5375	0,002625		
15	Columna 3	4	4,07	1,0175	0,004158		
16	Columna 4	4	3,81	0,9525	0,002958		
17	Columna 5	4	4,09	1,0225	0,002425		
18							
19	Análisis de la varianza						
20	*Fuente de*						
21	*variación*	*SS*	*df*	*MS*	*F*	*P-valor*	*F crit*
22	Entre grupo	0,9453	4	0,2363	77,44293	7,9E-10	3,0556
23	Dentro de grupos	0,0458	15	0,0031			
24							
25	Total	0,9911	19				

El único criterio que se violó fue una observación fuera la línea de acción.



29.D. La no estequiometría quiere decir que la composición real de un compuesto no es exactamente lo que la etiqueta dice. Por ejemplo, $CaCO_3$ puede contener algo de $Ca(HCO_3)_2$.

Respuestas a los problemas

Capítulo 1

3. ***a***) milivatio = 10^{-3} vatio ***b***) picómetro = 10^{-12} metro
c) kiloohmio = 10^{3} ohmio ***d***) microfaradio = 10^{-6} faradio
e) terajulio = 10^{12} julio ***f***) nanosegundo = 10^{-9} segundo
g) femtogramo = 10^{-15} gramo ***h***) decipascal = 10^{-1} pascal

4. ***a***) 100 fJ ó 0,1 pJ ***b***) 43,172 8 nF ***c***) 299,79 THz o 0,299 79 PHz ***d***) 0,1 nm o 100 pm ***e***) 21 T ***f***) 0,483 amol o 483 zmol

5. ***a***) $1,9 \times 10^{-7}$ bar ***b***) 11 nM

6. $7,457 \times 10^{4}$ J/s, $6,416 \times 10^{7}$ cal/h

7. ***a***) 2,0 W/kg y 3,0 W/kg ***b***) La persona consume $1,1 \times 10^{2}$ W.

8. ***a***) $\frac{0,025\,4\text{ m}}{1\text{ pulgada}}$, 39,37 pulgadas ***b***) $0,214\,\frac{\text{millas}}{\text{s}}$, 770 millas/h
c) $1,04 \times 10^{3}$ m, 1,04 km, 0,643 millas

9. $1,47 \times 10^{3}\,\frac{\text{J}}{\text{s}}$, $1,47 \times 10^{3}$ W

11. 1,51 *m*

12. 6 toneladas/año

15. 1,10 M

16. 5,48 g

17. 10^{-3} g/L, 10^{3} µg/L, 1 µg/mL, 1 mg/L

18. 7×10^{-10} M

19. 26,5 g $HClO_4$, 11,1 g H_2O

20. ***a***) 1 670 g de disolución ***b***) $1,18 \times 10^{3}$ g de HClO4 ***c***) 11,7 mol

21. ***a***) 6,0 amol/vesícula ***b***) $3,6 \times 10^{6}$ moléculas
c) $3,35 \times 10^{-20}$ m^3, $3,35 \times 10^{-17}$ L ***d***) 0,30 M

22. $4,4 \times 10^{-3}$ M, $6,7 \times 10^{-3}$ M

23. ***a***) 1 046 g, 376,6 g/L ***b***) 9,07 *m*

24. Cal/g, Cal/onza: trigo desfibrado (3,6, 102); rosquilla (3,9, 111); hamburguesa (2,8, 79); manzana (0,48, 14)

25. $2,5 \times 10^{6}$ g F^-, $5,6 \times 10^{6}$ g NaF

26. ***a***) $2,11 \times 10^{-7}$ M ***b***) Ar: $3,77 \times 10^{-4}$ M; Kr: $4,60 \times 10^{-8}$ M; Xe: $3,5 \times 10^{-9}$ M

27. 6,18 g en un matraz aforado de 2 L

28. Disolver 6,18 g $B(OH)_3$ en 2,00 kg de H_2O.

29. 3,2 L

30, 8,0 g

31. ***a***) 55,6 mL ***b***) 1,80 g/mL

32. 1,51 g/mL

33. 1,29 mL

34. 14,4 g

Capítulo 2

3. El $PbSiO_3$ es insoluble, y no percolará contaminando las aguas subterráneas.

4. El «0» colocado en la parte superior significa que el reactivo no es inflamable. El «0» en la parte derecha indica que el reactivo es estable. El «3» nos dice que el reactivo es corrosivo o tóxico, y no debemos tocarlo ni inhalarlo.

5. El diario de laboratorio debe (1) decir lo que se hace, (2) lo que se observa y (3) deben poder entenderlo los demás.

7. La correción de efecto de boya es cero cuando la sustancia que se pesa tiene la misma densidad que la pesa usada para calibrar la balanza.

8. 14,85 g

9. El más pequeño: el dióxido de plomo; el mayor: el litio.

10. 4,239 1 g; inferior a 0,06%

11. ***a***) 0,000 164 g/mL ***b***) 0,823 g

12. ***a***) 979 Pa ***b***) 0,001 1 g/mL ***c***) 1,001 0 g

13. 190 Hz

20. Pentóxido de fósforo

21. 9,979 9 mL

22. 0,2%; 0,499 0 M

23. 49,947 g en el vacío; 49,892 g en el aire

24. Masa verdadera = 50,506 g; masa en el aire = 50,484 g

Capítulo 3

1. ***a***) 5 ***b***) 4 ***c***) 3

2. ***a***) 1,237 ***b***) 1,238 ***c***) 0,135 ***d***) 2,1 ***e***) 2,00

3. ***a***) 0,217 ***b***) 0,216 ***c***) 0,217

4. ***b***) 1,18 (3 cifras significativas) ***c***) 0,71 (2 cifras significativas)

5. ***a***) 3,71 ***b***) 10,7 ***c***) $4,0 \times 10^{1}$ ***d***) $2,85 \times 10^{-6}$
e) 12,625 1 ***f***) $6,0 \times 10^{-4}$ ***g***) 242

6. ***a***) 208,232 ***b***) 140,094

7. ***a***) 12,3 ***b***) 75,5 ***c***) $5,520 \times 10^{3}$ ***d***) 3,04
e) $3,04 \times 10^{-10}$ ***f***) 11,9 ***g***) 4,600 ***h***) $4,9 \times 10^{-7}$

10. Sistemático; alto.

11. ***a***) 25,031 mL, error sistemático; ± 0,009 mL, error aleatorio
b) 1,98 y 2,03 mL, error sistemático; ± 0,01 y ± 0,02 mL, error aleatorio
c) error aleatorio
d) error aleatorio

12. ***a***) Carmen ***b***) Cynthia ***c***) Chastity ***d***) Cheryl

13. 3,124 (±0,005); 3,124 (±0,2%)

14. ***a***) 2,1 (±0,2 o ±11%) ***b***) 0,151 (±0,009 o ±6%)
c) $0,22_3$ ($\pm 0,02_4$ o ±11%) ***d***) $0,097_1$ ($\pm 0,002_3$ o $\pm 2,_3$%)

15. ***a***) 10,18 (±0,07 o ±0,7%) ***b***) 174 (±3 o ±2%)
c) 0,147 (±0,003 o ±2%) ***d***) 7,86 (±0,01 o ±0,1%)
e) 2 185,8 (±0,8 o ±0,04%) ***f***) $1,464_3$ ($\pm 0,007_8$ o $\pm 0,5_3$%)
g) $0,496_9$ ($\pm 0,006_9$ o $\pm 1,3_9$%)

17. Una pesa: ± 0,034 mg; cuatro pesas: ± 0,020 mg; cuatro pesas son más exactas.

18. 255,184 ± 0,007

19. ***b***) 0,450 7 (±0,000 5) M

20. 1,035 7 (±0,000 2) g

21. 16,2 ± 0,1 mg

22. 0,667 ± 0,001 M

23. 6,022 136 9 (48) × 10^{23}

Capítulo 4

2. ***a***) 0,682 6 ***b***) 0,954 6 ***c***) 0,341 3 ***d***) 0,191 5 ***e***) 0,149 8

3. ***a***) 1,527 67 ***b***) 0,001 26 ***c***) 1,59 × 10^{-6}

4. ***a***) 0,050 4 ***b***) 0,403 7

5. 0,141 1

11. 90%: $0,14_8 \pm 0,02_8$; 99%: $0,14_8 \pm 0,05_6$

12. $\bar{x}$ ± 0,000 10 (desde 1,527 83 hasta 1,528 03)

13. ***a***) decilitros = 0,1 L ***b***) sí

14. no

15. La diferencia *no* es significativa ($t_{calculada} = 1,2 < t_{tabulada} = 2,571$).

16. La diferencia *no* es significativa ($t_{calculada} = 0,11 < t_{tabulada} = 2,262$).

17. Sí

18. 1-2 la diferencia *es* significativa; 2-3 la diferencia no es significativa.

19. La diferencia *es* significativa a un nivel del 95% y a un nivel del 99%.

20. Sí; no

21. ***a***) Las diferencias *no* son significativas. ***b***) Sí

22. Retener 216.

Capítulo 5

1. $m = -1,299\ (\pm 0,001) \times 10^4$; $b = 3\ (\pm 3) \times 10^2$

2. $m = 0,6_4 \pm 0,1_2$; $b = 0,9_3 \pm 0,2_6$

7. 10,1 μg

8. ***a***) $2,0_0 \pm 0,3_8$ ***b***) $\pm 0,2_6$

9. ***b***) y ***c***) 10,1 ± 0,2 μg

10. ***a***) $m = 869 \pm 11$, $b = -22,_1 \pm 8,_9$ ***b***) 154,0 mV ***c***) $0,19_2\ (\pm 0,01_4)$ % v

11. ***b***) $m = 15,12\ (\pm 0,10)$, $b = 18,9\ (\pm 3,8)$ ***c***) 31,9 (±0,2) μM

12. 21,9 μg

13. ***a***) Es lineal en todo en el intervalo. ***b***) log (corriente) = 0,969 2 log (concentración) + 1,339 ***c***) 4,80 μg/mL

14. Para $y = 1$, $s_x = 0,506$. Para $y = 3,5$, $s_x = 0,356$.

15. $15,2_2 \pm 0,8_6$ μg; $15,_2 \pm 1,_5$ μg

17. ***c***) 1,04 ppm

18. ***a***) agua del grifo, 0,091 ng/mL; agua del lago, 22,2 ng/mL ***b***) Esto es un efecto de matriz. Algo que existe en el agua del lago, probablemente disminuye la emisión de Eu(III).

19. 0,140 (±0,005) M

20. 0,001 56 ± 0,000 08 M

22. ***a***) $0,168_4$ ***b***) 0,847 mM ***c***) 6,16 mM ***d***) 12,3 mM

23. 9,09 mM

24. Factor de respuesta = pendiente del gráfico = $1,07_6$; desviación estándar = 0,068 = 6,3%

25. $0,042_3 \pm 0,004_9$ M; $0,04_2 \pm 0,01_2$ M

Capítulo 6

4. ***a***) $K = 1/[Ag^+]^3[PO_4^{3-}]$ ***b***) $K = P_{CO_2}^6/P_{O_2}^{15/2}$

5. 1,2 × 10^{10}

6. 2,0 × 10^{-9}

7. ***a***) disminuye ***b***) libera ***c***) negativa

8. 5 × 10^{-11}

9. ***a***) a la derecha ***b***) a la derecha ***c***) en ningún sentido ***d***) a la derecha ***e***) menor.

10. ***a***) 4,7 × 10^{-4} bar ***b***) 153°C

11. ***a***) 7,82 kJ/mol ***b***) La representación de ln K frente $1/T$ tiene una pendiente de igual a $-\Delta H°/R$.

12. ***a***) a la derecha ***b***) P_{H_2} = 1 366 Pa, P_{Br_2} = 3 306 Pa, P_{HBr} = 57,0 Pa ***c***) Ninguno de los dos ***d***) Formado HBr

13. 0,663 mbar

14. ***a***) $7,_1 \times 10^{-5}$ M ***b***) $1,_0 \times 10^{-3}$ g/100 mL

15. ***a***) 5,1 × 10^{-10} M ***b***) 3,3 × 10^{-8} g/100 mL ***c***) 0,22 ppb

16. AgCl, 1 400 ppb; AgBr, 76 ppb; AgI, 0,98 ppb

17. 3,9 × 10^{-7} M

18. Verdadera

19. ***a***) 0,67 g/L ***b***) 6,5 × 10^{-3} g/L

20. 0,018

21. ***a***) 1,3 mg/L ***b***) 1,3 × 10^{-13} M ***c***) 8,4 × 10^{-4} M

24. 1,0 × 10^{-6} M

25. $I^- < Br^- < Cl^- < CrO_4^{2-}$

26. no; 0,001 4 M

28. ***a***) BF_3 ***b***) AsF_5

29. 0,096 M

30. $[Zn^{2+}] = 2,9 \times 10^{-3}$ M; $[ZnOH^+] = 2,3 \times 10^{-5}$ M; $[Zn(OH)_3^-] = 6,9 \times 10^{-7}$ M; $[Zn(OH)_4^{2-}] = 8,6 \times 10^{-14}$ M

31. 15%

34. ***a***) un aducto ***b***) dativo o covalente coordinado ***c***) conjugado ***d***) $[H^+] > [OH^-]$, $[H^+] < [OH^-]$

38. ***a***) HI ***b***) H_2O

39. $2H_2SO_4 \rightleftharpoons HSO_4^- + H_3SO_4^+$

40. ***a***) (H_3O^+, H_2O); $(H_3\overset{+}{N}CH_2CH_2\overset{+}{N}H_3, H_3\overset{+}{N}CH_2CH_2NH_2)$ ***b***) $(C_6H_5CO_2H, C_6H_5CO_2^-)$; $(C_5H_5NH^+, C_5H_5N)$

41. ***a***) 2,00 ***b***) 12,54 ***c***) 1,52 ***d***) −0,48 ***e***) 12,00

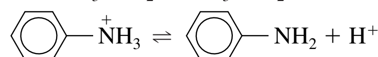
42. ***a***) 6,998 ***b***) 6,132

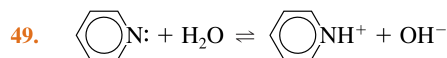
43. 1,0 × 10^{-56}

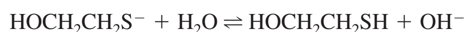
44. 7,8

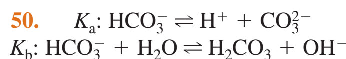
45. ***a***) endotérmico ***b***) endotérmico ***c***) exotérmico

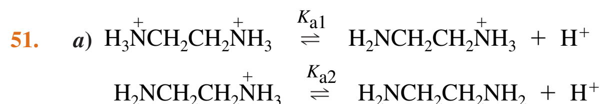
48. $Cl_3CCO_2H \rightleftharpoons Cl_3CCO_2^- + H^+$

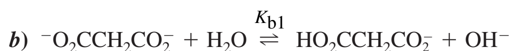


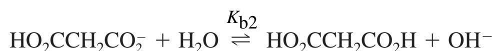
49. 
$C_5H_5N: + H_2O \rightleftharpoons C_5H_5NH^+ + OH^-$


$HOCH_2CH_2S^- + H_2O \rightleftharpoons HOCH_2CH_2SH + OH^-$

50. 
K_a: $HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$
K_b: $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$

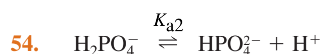
51. 
a) $H_3\overset{+}{N}CH_2CH_2\overset{+}{N}H_3 \overset{K_{a1}}{\rightleftharpoons} H_2NCH_2CH_2\overset{+}{N}H_3 + H^+$
$H_2NCH_2CH_2\overset{+}{N}H_3 \overset{K_{a2}}{\rightleftharpoons} H_2NCH_2CH_2NH_2 + H^+$

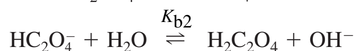

b) $^-O_2CCH_2CO_2^- + H_2O \overset{K_{b1}}{\rightleftharpoons} HO_2CCH_2CO_2^- + OH^-$


$HO_2CCH_2CO_2^- + H_2O \overset{K_{b2}}{\rightleftharpoons} HO_2CCH_2CO_2H + OH^-$

52. ***a)***; ***c)***

53. 
$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$; $K_b = 1{,}6 \times 10^{-5}$

54. 
$H_2PO_4^- \overset{K_{a2}}{\rightleftharpoons} HPO_4^{2-} + H^+$


$HC_2O_4^- + H_2O \overset{K_{b2}}{\rightleftharpoons} H_2C_2O_4 + OH^-$

55. $K_{a1} = 7{,}04 \times 10^{-3}$; $K_{a2} = 6{,}29 \times 10^{-8}$; $K_{a3} = 7{,}1 \times 10^{-13}$

56. $3{,}0 \times 10^{-6}$

57. ***a)*** $1{,}2 \times 10^{-2}$ M ***b)*** la solubilidad será mayor.

58. 0,22 g

Capítulo 7

7. 32,0 mL

8. 43,20 mL $KMnO_4$; 270,0 mL $H_2C_2O_4$

9. 0,149 M

10. 0,100 3 M

11. 92,0% en peso

12. 15,1%

13. ***a)*** 0,020 34 M ***b)*** 0,125 7 g ***c)*** 0,019 83 M

14. 56,28% en peso

15. 8,17% en peso

16. 0,092 54 M

18. ***a)*** $2{,}33 \times 10^{-7}$ mol Fe(III) ***b)*** $5{,}83 \times 10^{-5}$ M

19. Punto de equivalencia teórico = 13,3 μL; punto final observado = 12,2 μL = 1,83 Ga/transferrina. El Ga no parece que reaccione en ausencia de oxalato.

21. ***a)*** 13,08 ***b)*** 8,04 ***c)*** 2,53

22. $[Ag^+] = 9{,}1 \times 10^{-9}$; $Q = [Ag^+][Cl^-] = 2{,}8 \times 10^{-10} > K_{sp}$ para el AgCl

23. ***a)*** 20,17 mL ***b)*** 9,57 ***c)*** 5,11 ***d)*** 2,61

24. ***a)*** 25,0 mL ***b)*** 24,07

25. 13,91

26. $V_{e1} = 18{,}76$ mL; $V_{e2} = 37{,}52$ mL

27. ***a)*** 14,45 ***b)*** 13,80 ***c)*** 8,07 ***d)*** 4,87 ***e)*** 2,61

28. ***a)*** 19,00, 18,85, 18,65, 17,76, 14,17, 13,81, 7,83, 1,95 ***b)*** no

29. $V_X = V_M^0(C_M^0 - [M^+] + [X^-]) / (C_X^0 + [M^+] - [X^-])$

36. 947 mg

37. La transmitancia disminuye, y la dispersión aumenta hasta el punto final.

Capítulo 8

2. ***a)*** verdadero ***b)*** verdadero ***c)*** verdadero

3. ***a)*** 0,008 7 M ***b)*** $0{,}001_2$ M

5. ***a)*** 0,660 ***b)*** 0,54 ***c)*** 0,18 ***d)*** 0,83

6. $0{,}88_7$

7. ***a)*** $0{,}42_2$ ***b)*** $0{,}43_2$

8. $0{,}20_2$

9. Aumenta

10. 0,329

12. ***a)*** $2{,}6 \times 10^{-8}$ M ***b)*** $3{,}0 \times 10^{-8}$ M ***c)*** $4{,}1 \times 10^{-8}$ M

13. $6{,}6 \times 10^{-7}$ M

14. $2{,}5 \times 10^{-3}$ M

15. ***a)*** 9,2 mM ***b)*** Recordar que $CaSO_4(aq)$ es un par iónico.

16. $[Li^+] = [F^-] = 0{,}050\ 15$ M

17. $[Ca^{2+}] = 0{,}017\ 3$ M

18. 13,61

19. $\gamma_{H^+} = 0{,}86$; pH = 2,07

20. 11,94; 12,00

21. Potenciales: 70,7, 85,2, 150,4, 243,6, 280,1 mV

Capítulo 9

2. $[H^+] + 2[Ca^{2+}] + [Ca(HCO_3)^+] + [Ca(OH)^+] + [K^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [ClO_4^-]$

3. $[H^+] = [OH^-] + [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}]$

4. $[H^+] = [OH^-] + [H_2AsO_4^-] + 2[HAsO_4^{2-}] + 3[AsO_4^{3-}]$

5. ***a)*** $2[Mg^{2+}] + [H^+] = [Br^-] + [OH^-]$
b) $2[Mg^{2+}] + [H^+] + [MgBr^+] = [Br^-] + [OH^-]$

6. $2{,}3 \times 10^6$ N, $5{,}2 \times 10^5$ libras

8. ***a)*** $0{,}20\ M = [Mg^{2+}]$ ***b)*** $0{,}40\ M = [Br^-]$
c) $0{,}20\ M = [Mg^{2+}] + [MgBr^+]$ ***d)*** $0{,}40\ M = [Br^-] + [MgBr^+]$

9. $[CH_3CO_2^-] + [CH_3CO_2H] = 0{,}1$ M

10. $[Y^{2-}] = [X_2Y_2^{2+}] + 2[X_2Y^{4+}]$

12. $7{,}5 \times 10^{-6}$ M

13. $[OH^-] = 1{,}5 \times 10^{-7}$ M

14. ***a)*** $12{,}_4$
b) masa: $[F^-] + [HF] = 2([Pb^{2+}] + [PbOH^+]) + 2[Sr^{2+}]$
carga : $[F^-] + [OH^-] = 2[Pb^{2+}] + [PbOH^+] + 2[Sr^{2+}] + [H^+]$
equilibrios : K_{ps} (para PbF_2), K_{ps} (para SrF_2), K_b, β_1, K_w

15. $$0{,}10 = [M^{2+}] + \frac{2K_1[M^{2+}]^2}{1 - K_1[M^{2+}]} + \frac{4K_1K_2[M^{2+}]^3}{(1 - K_1[M^{2+}])^2}$$

16. $PbS(s) + H^+ \rightleftharpoons Pb^{2+} + HS^-$
$PbCO_3(s) + H^+ \rightleftharpoons Pb^{2+} + HCO_3^-$

18. $[Ca^{2+}] = 1{,}4 \times 10^{-3}$ M; $[F^-] = 1{,}7 \times 10^{-4}$ M; $[HF] = 2{,}5 \times 10^{-3}$ M

19. $4{,}0 \times 10^{-5}$ M

20. $5{,}8 \times 10^{-4}$ M

21. ***a)*** $5{,}0 \times 10^{-9}$ mol ***b)*** $4{,}0 \times 10^{-6}$ mol ***c)*** $[Pb^{2+}] = 1{,}1 \times 10^{-8}$ M; $[PbOH^+] = 4{,}8 \times 10^{-6}$ M; total disuelto = $4{,}8 \times 10^{-6}$ mol

22. $4{,}3 \times 10^{-3}$ M

23. ***a)*** $[NH_4^+] + [H^+] = 2[SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] + [OH^-]$
b) $[NH_3] = [NH_4^+] = 2\{[SO_4^{2-}] + [HSO_4^-]\}$ ***c)*** 6,59 M

24. ***a)*** $[FeG^+] + [H^+] = [G^-] + [OH^-]$
b) $[FeG_2] + [FeG^+] = 0{,}050\,0$ M,
$[FeG^+] + 2[FeG_2] + [G^-] + [HG] = 0{,}100$ M ***c)*** $0{,}016_4$ M

27. 7,21

28. 9,88

29. ***a)*** $4{,}2_7 \times 10^{-5}$ ***b)*** $5{,}0 \times 10^{-4}$ M = 20 mg/L
c) 0,023 bar

30. ***a)*** $[Zn^{2+}] = 5{,}00 \times 10^{-3}$ M ***b)*** $[Zn^{2+}] = 6{,}64 \times 10^{-3}$ M
c) $[Zn^{2+}] = 6{,}85 \times 10^{-3}$ M, 32% en forma de pares iónicos $\mu = 0{,}027_4$ M

Capítulo 10

2. ***a)*** 3,00 ***b)*** 12,00

3. 6,89; 0,61

4. ***a)*** 0,809 ***b)*** 0,791 ***c)*** el coeficiente de actividad depende poco del contraión.

5. ***a)*** $C_6H_5CO_2H \rightleftharpoons C_6H_5CO_2^- + H^+ \quad K_a$

b) $C_6H_5CO_2^- + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5CO_2H + OH^- \quad K_b$

c) $C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5\overset{+}{N}H_3 + OH^- \quad K_b$

d) $C_6H_5\overset{+}{N}H_3 \rightleftharpoons C_6H_5NH_2 + H^+ \quad K_a$

6. pH = 3,00; α = 0,995%

7. 5,50

8. 5,51; $3{,}1 \times 10^{-6}$ M; 0,060 M

10. La disociación es del 99% cuando F = $(0{,}010\,2)K_a$

11. 4,19

12. 5,79

13. ***a)*** 3,03; 9,4% ***b)*** 7,00; 99,9%

14. 0,005 4%

15. 2,93; 0,12

16. 99,6%; 96,5%

18. 11,00; 0,995%

19. 11,28; [B] = 0,058 M; $[BH^+] = 1{,}9 \times 10^{-3}$ M

20. 10,95

21. 0,007 56%; 0,023 9%; 0,568%; aumenta

22. $3{,}6 \times 10^{-9}$

23. $4{,}0 \times 10^{-5}$

31. ácido 4-aminobencensulfónico.

32. 4,70

33. ***a)*** 0,180 ***b)*** 1,00 ***c)*** 1,80

34. ***a)*** 14 ***b)*** $1{,}4 \times 10^{-7}$

35. 1. Pesar (0,250)(0,050 0) = 0,012 5 mol de HEPES y disolverlos en ~200 mL. 2. Ajustar el pH a 7,45 con NaOH (el HEPES es un ácido) 3. Diluir a 250 mL.

36. 3,27 mL

37. ***b)*** 7,18 ***c)*** 7,00 ***d)*** 6,86 mL

38. ***a)*** 2,56 ***b)*** 2,61 ***c)*** 2,86

39. 13,7 mL

40. ***a)*** pH = 5,06; [HA] = 0,001 99 M; $[A^-]$ = 0,004 01 M

41. ***a)*** pH aproximado = 11,70; pH más exacto = 11,48

Capítulo 11

2. Los valores pK de $H_3\overset{+}{N}-CH(R)-CO_2^-$; se aplican a $-\overset{+}{N}H_3$, $-CO_2H$, y en algunos casos a R.

3. $4{,}37 \times 10^{-4}$; $8{,}93 \times 10^{-13}$

4. ***a)*** pH = 2,51; $[H_2A]$ = 0,096 9 M; $[HA^-] = 3{,}11 \times 10^{-3}$ M; $[A^{2-}] = 1{,}00 \times 10^{-8}$ M ***b)*** 6,00; $1{,}00 \times 10^{-3}$ M; $1{,}00 \times 10^{-1}$ M; $1{,}00 \times 10^{-3}$ M ***c)*** 10,50; $1{,}00 \times 10^{-10}$ M; $3{,}16 \times 10^{-4}$ M; $9{,}97 \times 10^{-2}$ M

5. ***a)*** pH = 1,95; $[H_2M]$ = 0,089 M; $[HM^-] = 1{,}12 \times 10^{-2}$ M; $[M^{2-}] = 2{,}01 \times 10^{-6}$ M ***b)*** pH = 4,28; $[H_2M] = 3{,}7 \times 10^{-3}$ M; $[HM^-] \approx 0{,}100$ M; $[M^{2-}] = 3{,}8 \times 10^{-3}$ M ***c)*** pH = 9,35; $[H_2M] = 7{,}04 \times 10^{-12}$ M; $[HM^-] = 2{,}23 \times 10^{-5}$ M; $[M^{2-}]$ = 0,100 M

6. pH = 11,60; [B] = 0,296 M; $[BH^+] = 3{,}99 \times 10^{-3}$ M; $[BH_2^{2+}] = 2{,}15 \times 10^{-9}$ M

7. pH = 3,69; $[H_2A] = 2{,}9 \times 10^{-6}$ M; $[HA^-] = 7{,}9 \times 10^{-4}$ M; $[A^{2-}] = 2{,}1 \times 10^{-4}$ M

8. 4,03

9. ***a)*** pH = 6,002; $[HA^-]$ = 0,009 8 M ***b)*** pH = 4,504; $[HA^-]$ = 0,006 1 M

10. $[CO_2(aq)] = 10^{-4.9}$ M; pH = 5,67

11. 2,96 g

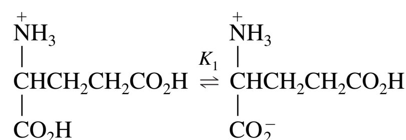
12. 2,23 mL

13. Procedimiento: disolver 10,0 mmol (1,23 g) de ácido picolínico en unos 75 mL de agua en un vaso. Añadir NaOH (unos 5,63 mL) hasta alcanzar un pH de 5,50. Transvasar a un matraz aforado de 100 mL, y usar pequeñas porciones de agua para lavar el vaso, pasando los lavados al matraz. Aforar y homogeneizar.

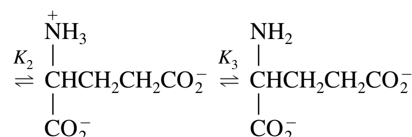
14. 26,50 g Na_2SO_4 + 1,32 g H_2SO_4

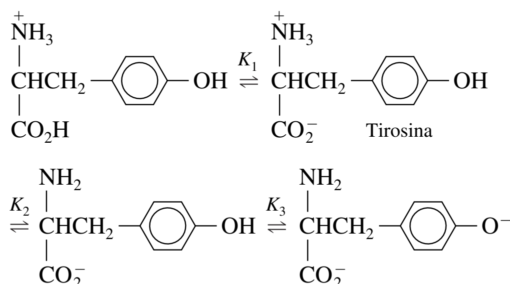
15. no

16.



Ácido glutámico





17. ***a*)** $2,8 \times 10^{-3}$ ***b*)** $3,4 \times 10^{-8}$

18. ***a*)** Lo más simple sería NaH_2PO_4 y Na_2HPO_4, pero otras combinaciones igualmente posibles serían H_3PO_4 y Na_3PO_4, o H_3PO_4 y Na_2HPO_4. ***b*)** 4,55 g de Na_2HPO_4 + 2,16 g de NaH_2PO_4. ***c*)** Una manera posible: Pesar 0,050 0 mol de Na_2HPO_4 y disolverlos en 900 mL de agua. Ir añadiendo HCl, mientras se mide el pH con un electrodo de pH. Cuando se llega a pH 7,45 dejar de añadir HCl, y diluir exactamente a 1 L con agua.

19. pH = 5,70; $[H_2L^+]$ = 0,010 0 M; $[H_3L^{2+}] = 2,19 \times 10^{-6}$ M; [HL] = $4,17 \times 10^{-6}$ M; $[L^-] = 4,19 \times 10^{-11}$ M

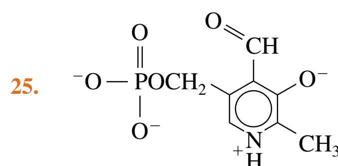
20. $136,_9$ mL

21. ***a*)** 5,88 ***b*)** 5,59

22. ***a*)** HA ***b*)** A^- ***c*)** 1,0; 0,10

23. ***a*)** 4,00 ***b*)** 8,00 ***c*)** H_2A ***d*)** HA^- ***e*)** A^{2-}

24. ***a*)** 9,00 ***b*)** 9,00 ***c*)** BH^+ ***d*)** $1,0 \times 10^3$

25. 

26. $\alpha_{HA} = 0,091$; $\alpha_{A^-} = 0,909$; $[A^-]/[HA] = 10$

27. 0,91

28. $\alpha_{HA^-} = 0,123$; 0,694

29. $\alpha_{HA^-} = 0,110$, 0,500; 0,682, 0,500, $2,15 \times 10^{-4}$

30. ***b*)** $8,6 \times 10^{-6}$, 0,61, 0,39, $2,7 \times 10^{-6}$

31. 0,37

32. 96%

34. A pH 10: $\alpha_{H_3A} = 1,53 \times 10^{-9}$; $\alpha_{H_2A^-} = 0,104$; $\alpha_{HA^{2-}} = 0,669$; $\alpha_{A^{3-}} = 0,227$

35. ***b*)** $[Cr(OH)_3(aq)] = 10^{-6,84}$ M ***c*)** $[Cr(OH)_2^+] = 10^{-4,44}$ M; $[Cr(OH)^{2+}] = 10^{-2,04}$ M

37. La carga *media* es cero. No hay ningún pH en el que *todas* las moléculas tengan carga cero.

38. pH isoeléctrico 5,59; pH isoiónico 5,72.

Capítulo 12

2. 13,00, 12,95, 12,68, 11,96, 10,96, 7,00, 3,04, 1,75

6. 3,00, 4,05, 5,00, 5,95, 7,00, 8,98, 10,96, 12,25

7. $V_e/11$; 10 $V_e/11$; V_e = 0, pH = 2,80; $V_e/11$, pH = 3,60; $V_e/2$, pH = 4,60; $10V_e/11$, pH = 5,60; V_e, pH = 8,65; 1,2 V_e, pH = 11,96

8. 8,18

9. $7,1 \times 10^7$

10. 0,107 M

11. 9,72

14. 11,00, 9,95, 9,00, 8,05, 7,00, 5,02, 3,04, 1,75

15. $\frac{1}{2}V_e$

16. $2,2 \times 10^9$

17. 10,92, 9,57, 9,35, 8,15, 5,53, 2,74

18. ***a*)** 9,45 ***b*)** 2,55 ***c*)** 5,15

20. Neutra

21. Isoiónica

23. 11,49, 10,95, 10,00, 9,05, 8,00, 6,95, 6,00, 5,05, 3,54, 1,79

24. 2,51, 3,05, 4,00, 4,95, 6,00, 7,05, 8,00, 8,95, 10,46, 12,21

25. 11,36, 10,21, 9,73, 9,25, 7,53, 5,81, 5,33, 4,85, 3,41, 2,11, 1,85

26. 5,09

27. ***a*)** 1,99

28. ***b*)** 7,18

29. 2,66

30. ***a*)** 9,56 ***b*)** $7,4 \times 10^{-10}$

31. 6,28 g

32. $pK_2 = 9,84$

34. Punto final = 23,39 mL

35. Punto final = 10,727 mL

39. H_2SO_4, HCl, HNO_3, o $HClO_4$

40. Amarillo, verde, azul

41. ***a*)** rojo ***b*)** naranja ***c*)** amarillo

42. ***a*)** rojo ***b*)** naranja ***c*)** amarillo ***d*)** rojo

43. no

44. ***a*)** 2,47

45. ***a*)** violeta ***b*)** azul ***c*)** amarillo

46. ***a*)** 5,62

47. 2,859%

51. 0,079 34 mol/kg

52. $1,023_8$ g; error sistemático = 0,08%, la molaridad calculada del HCl es baja.

53. 0,100 0 M

54. 0,31 g

55. ***a*)** 20,254% en peso ***b*)** 17,985 g

58. ***a*)** ácido acético ***b*)** piridina

65. ***b*)** 4,16

70. 0,139 M

71. 0,815

Capítulo 13

2. ***a*)** $3,4 \times 10^{-10}$ ***b*)** 0,64

3. ***a*)** $3,3 \times 10^7$ ***b*)** $3,9 \times 10^{-5}$ M

4. 5,00 g

5. ***a***) 100,0 mL ***b***) 0,016 7 M ***c***) 0,054 ***d***) $5,4 \times 10^{10}$ ***e***) $6,8 \times 10^{-7}$ M ***f***) $1,9 \times 10^{-10}$ M

6. ***a***) 2,93 ***b***) 6,77 ***c***) 10,49

7. 49,9: 4,87; 50,0: 6,90; 50,1: 8,92

8. 49,9: 7,55; 50,0: 6,21; 50,1: 4,88

9. $2,7 \times 10^{-11}$ M

14. ***a***) 25 ***b***) 0,017

15. ***a***) 11,08 ***b***) 11,09 ***c***) 12,35 ***d***) 15,06 ***e***) 17,73

16. ***b***) $\alpha_{ML} = 0,28$; $\alpha_{ML_2} = 0,70$

17. ***d***) $[T] = 0,27_7$; $[Fe_aT] = 0,55_3$; $[Fe_bT] = 0,09_2$; $[Fe_2T] = 0,07_7$

23. 1. Con indicadores de ion metálico; 2. Con un electrodo de mercurio; 3. Con un electrodo de iones selectivos; 4. Con un electrodo de vidrio.

24. HIn^{2-}; rojo-vino, azul.

25. Tampón ***a***.

30. 10,0 mL; 10,0 mL

31. 0,020 0 M

32. 0,995 mg

33. 21,45 mL

34. $[Ni^{2+}] = 0,012\,4$ M; $[Zn^{2+}] = 0,007\,18$ M

35. 0,024 30 M

36. 0,092 28 M

37. Observado: 32,7% en peso; teórico: 32,90% en peso

Capítulo 14

2. ***a***) $6,241\,509\,75 \times 10^{18}$ ***b***) 96 485,341 5

3. ***a***) $71,_5$ A ***b***) 4,35 A ***c***) 79 W

4. ***a***) $1,87 \times 10^{16}$ e^-/s ***b***) $9,63 \times 10^{-19}$ J/e^- ***c***) $5,60 \times 10^{-5}$ mol ***d***) 447 V

5. ***a***) I_2 ***b***) $S_2O_3^{2-}$ ***c***) 861 C ***d***) 14,3 A

6. ***b***) 9,576 kJ/g

8. ***a***) $Fe(s) \mid FeO(s) \mid KOH(aq) \mid Ag_2O(s) \mid Ag(s)$; $Fe(s) + 2OH^- \rightleftharpoons FeO(s) + H_2O + 2e^-$; $Ag_2O(s) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) + 2OH^-$ ***b***) $Pb(s) \mid PbSO_4(s) \mid K_2SO_4(aq) \parallel H_2SO_4(aq) \mid PbSO_4(s) \mid PbO_2(s) \mid Pb(s)$; $Pb(s) + SO_4^{2-} \rightleftharpoons PbSO_4(s) + 2e^-$; $PbO_2(s) + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4(s) + 2H_2O$

10. ***b***) 1,32 kg

11. ***a***) $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$ y $CH_2O + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H^+ + 4e^-$ ***b***) 24–120 mA ***c***) 7–36 mW ***d***) $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$ y $HS^- \rightleftharpoons S + H^+ + e^-$

12. Cl_2

13. Más fuerte: $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-, IO_3^-; no cambian: Cl_2, Fe^{3+}

14. ***a***) Fe^{3+} ***b***) Fe^{2+}

16. ***a***) $Cu^{2+} + Zn(s) \rightleftharpoons Cu(s) + Zn^{2+}$ ***b***) Zn^{2+}

17. ***b***) −0,356 V

18. ***b***) −2,854 V ***c***) Br_2 ***d***) 1,31 kJ ***e***) $2,69 \times 10^{-8}$ g/s

20. ***a***) 0,572 V ***b***) 0,568 V

21. 0,799 2 V

22. $HOBr + 2e^- + H^+ \rightleftharpoons Br^- + H_2O$; 1,341 V

23. $3X^+ \rightleftharpoons X^{3+} + 2X(s)$; $E_2^\circ > E_1^\circ$

24. 0,580 V

25. ***a***) 1,33 V ***b***) 1×10^{45}

26. ***a***) $K = 10^{47}$ ***b***) $K = 1,9 \times 10^{-6}$

27. ***b***) $K = 2 \times 10^{16}$ ***c***) $-0,02_0$ V ***d***) 10 kJ ***e***) 0,21

28. $K = 1,0 \times 10^{-9}$

29. 0,101 V

30. 34 g/L

31. 0,117 V

32. −1,664 V

33. $K = 3 \times 10^5$

35. ***b***) $0,14_3$ M

36. ***b***) A = −0,414 V, B = 0,059 16 V ***c***) Hg → Pt

37. $9,6 \times 10^{-7}$

38. $5,4 \times 10^{14}$

39. 0,76

40. $7,5 \times 10^{-8}$

42. ***c***) 0,317 V

43. −0,041 V

44. −0,268 V

45. −0,036 V

46. $7,2 \times 10^{-4}$

47. −0,447 V

48. ***a***) $[Ox] = 3,82 \times 10^{-5}$ M, $[Red] = 1,88 \times 10^{-5}$ M ***b***) $[S^-] = [Ox]$, $[S] = [Red]$ ***c***) −0,092 V

Capítulo 15

1. ***b***) 0,044 V

2. ***a***) 0,326 V ***b***) 0,086 V ***c***) 0,019 V ***d***) −0,021 V ***e***) 0,021 V

3. 0,684 V

4. 0,243 V

5. 0,627

6. ***c***) 0,068 V

8. 0,481 V; 0,445 V; 0,194 V; −0,039 V

9. ***a***) $K_I/0,033\,3$ ***b***) $K_{Cl}/0,020\,0$ ***d***) $2,2 \times 10^6$

10. $5,_2 \times 10^{21}$

11. ***b***) $1,_2 \times 10^{11}$

12. $0,29_6$ M

15. Izquierda

16. ***a***) 42,4 s ***b***) 208 s

17. ***a***) $3,_2 \times 10^{13}$ ***b***) 8% ***c***) 49,0, 8%

19. *c*) 0,1 M HCl | 1mM KCl, 93,6 mV; 0,1 M HCl | 4 M KCl, 4,7 mV

22. 10,67

23. Hidrogenotartrato de potasio e hidrogenoftalato de potasio

25. +0,10 unidades de pH

26. *a*) 274 mV *b*) 285 mV

27. *b*) 0,463 *c*) Na_2HPO_4 = 0,026 8 *m* y KH_2PO_4 = 0,019 6 *m*

29. Una $k_{A,X}$ pequeña es mejor

33. *a*) −0,407 V *b*) $1{,}5_5 \times 10^{-2}$ M *c*) $1{,}5_2 \times 10^{-2}$ M

34. +0,029 6 V

35. 0,211 mg/L

36. Grupo 1: K^+; Grupo 2: Sr^{2+} y Ba^{2+}; $[K^+] \approx 100[Li^+]$

37. $3{,}8 \times 10^{-9}$ M

38. *a*) $2{,}4 \times 10^{-3}$ M *b*) 0,951 3

39. *a*) $E = 51{,}10\ (\pm 0{,}24) + 28{,}14\ (\pm 0{,}08_5) \log [Ca^{2+}]$ ($s_y = 0{,}2_7$) *b*) $2{,}43\ (\pm 0{,}04) \times 10^{-3}$ M

40. −0,331 V

41. $3{,}0 \times 10^{-5}$ M

42. $E = 120{,}2 + 28{,}80 \log ([Ca^{2+}] + 6{,}0 \times 10^{-4} [Mg^{2+}])$

44. *a*) $8{,}9 \times 10^{-8}$ M *b*) 1,90 mmol

46. *a*) $1{,}13 \times 10^{-4}$ *b*) $4{,}8 \times 10^4$

Capítulo 16

2. *d*) 0,490, 0,526, 0,626, 0,99, 1,36, 1,42, 1,46 V

3. *d*) 1,58, 1,50, 1,40, 0,733, 0,065, 0,005, −0,036 V

4. *d*) −0,120, −0,102, −0,052, 0,21, 0,48, 0,53 V

5. *c*) 0,570, 0,307, 0,184 V

6. ácido difenilaminosulfónico: incoloro → violeta rojizo; ácido difenilbencidinsulfónico: incoloro → violeta; *tris*-(2,2′-bipiridina)hierro: rojo → azul pálido; ferroína: rojo → azul pálido

7. no

13. *a*) $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$
b) $MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2H_2O$
c) $MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$

14. 0,011 29 M

15. 0,586 4 M

16. *a*) Esquema 1: $6H^+ + 2MnO_4^- + 5H_2O_2 \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O$
Esquema 2: $6H^+ + 2MnO_4^- + 3H_2O_2 \rightarrow 2Mn^{2+} + 4O_2 + 6H_2O$
b) Esquema 1: 25,43 mL; Esquema 2: 42,38 mL

17. 3,826 mM

18. 41,9% en peso

19. 78,67% en peso

20. Número de oxidación = 3,761; 217 μg/g

23. Yodometría

24. *a*) 0,029 14 M *b*) no

25. 11,43% en peso; justo antes del punto final

26. 0,007 744 M; justo antes del punto final

27. *a*) 7×10^2 *b*) 1,0 *c*) 0,34 g/L

28. Moles de NH_3 = 2 (moles iniciales de H_2SO_4) − moles de tiosulfato

29. 5,730 mg

30. *a*) 0,125 *b*) 6,875 ± 0,038

32. Estado de oxidación del Bi = +3,200 0 (±0,003 3)
Estado de oxidación de Cu = +2,200 1 (±0,004 6)
Fórmula = $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8{,}400\,1\ (\pm 0{,}005\,7)}$

Capítulo 17

1. La diferencia se debe al sobrepotencial

2. 2,68 h

3. −1,228 8 V

4. *a*) −1,906 V *b*) 0,20 V *c*) −2,71 V *d*) −2,82 V

5. V_2

6. *a*) $6{,}64 \times 10^3$ J *b*) 0,012 4 g/h

8. 54,77% en peso

9. −0,619 V; negativo

10. −0,744 V

13. *a*) $5{,}_2 \times 10^{-9}$ mol *b*) $0{,}000\,2_6$ mL

14. *a*) $5{,}32 \times 10^{-5}$ mol *b*) $2{,}66 \times 10^{-5}$ mol *c*) $5{,}32 \times 10^{-3}$ M

15. $1{,}51 \times 10^2$ μg/mL

16. *a*) densidad de corriente = $1{,}00 \times 10^2$ A/m², sobrepotencial = 0,85 V *b*) −0,036 V *c*) 1,160 V *d*) −2,57 V

17. $96\,486{,}6_7 \pm 0{,}2_8$ C/mol

20. 15 μm; $7{,}8 \times 10^2$ A/m²

23. 0,12%

24. 0,096 mM

25. *a*) 31,2 μg NO_2^-/g *b*) 67,6 μg NO_3^-/g

27. *a*) $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$ *b*) $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$
c) 313 ppb

28. Pico B: $RNHOH \rightarrow RNO + 2H^+ + 2e^-$
Pico C: $RNO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow RNHOH$
No hay RNO antes del primer barrido.

29. $7{,}8 \times 10^{-10}$ m²/s

Capítulo 18

1. *a*) doble *b*) mitad *c*) doble

2. *a*) 184 kJ/mol *b*) 299 kJ/mol

3. $5{,}33 \times 10^{14}$ Hz; $1{,}78 \times 10^4$ cm⁻¹; $3{,}53 \times 10^{-19}$ J/fotón; 213 kJ/mol

5. ν = 5,088 491 0 y 5,083 335 8 × 10^{14} Hz; λ = 588,985 54 y 589,582 86 nm; $\tilde{\nu}$ = 1,697 834 5 y 1,696 114 4 × 10^4 cm⁻¹

10. $3{,}56 \times 10^4$ M⁻¹ cm⁻¹

11. Azul violeta

12. $2{,}19 \times 10^{-4}$ M

13. ***a)*** 325 nm: $T = 0{,}90$, $A = 0{,}045$; 300 nm: $T = 0{,}061$, $A = 1{,}22$ ***b)*** 2,0% ***c)*** $T_{invierno} = 0{,}142$; $T_{verano} = 0{,}095$; 49%

14. ***a)*** 40,0 kJ/mol ***b)*** $1{,}97 \times 10^2\ M^{-1}\ cm^{-1}$

16. ***a)*** $6{,}97 \times 10^{-5}$ M ***b)*** $6{,}97 \times 10^{-4}$ M ***c)*** 1,02 mg

17. Sí

18. ***a)*** $7{,}87 \times 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1}$ ***b)*** $1{,}98 \times 10^{-6}$ M

19. ***a)*** $4{,}97 \times 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1}$ ***b)*** 4,69 μg

20. ***a)*** $k = 0{,}485$, $b = 0{,}084$ ***b)*** $4{,}6_2$ ng/mL $= 82{,}_7$ nM

21. $\Delta E(T_1 - S_1) = 36$ kJ/mol

24. Longitud de onda: absorción < fluorescencia < fosforescencia

Capítulo 19

1. $[X] = 8{,}03 \times 10^{-5}$ M; $[Y] = 2{,}62 \times 10^{-4}$ M

2. $[Cr_2O_7^{2-}] = 1{,}78 \times 10^{-4}$ M; $[MnO_4^-] = 8{,}36 \times 10^{-5}$ M

5. $[A] = 9{,}11 \times 10^{-3}$ M; $[B] = 4{,}68 \times 10^{-3}$ M

6. $[TB] = 1{,}22 \times 10^{-5}$ M; $[STB] = 9{,}30 \times 10^{-6}$ M; $[MTB] = 1{,}32 \times 10^{-5}$ M

7. [*p*-xileno] = 0,062 7 M; [*m*-xileno] = 0,079 5 M; [*o*-xileno] = 0,075 9 M; [etilbenceno] = 0,076 1 M

8. pK = 4,00

9. ***f)*** $[CO_2(aq)] = 3{,}0$ μM ***g)*** $\mu \approx 100$ μM, sí

10. ***b)*** $K = 88$

11. ***b)*** $K = 0{,}464$; $\varepsilon = 1{,}074 \times 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1}$

12. ***b)*** $K = 0{,}464$; $\varepsilon = 1{,}073 \times 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1}$

13. ***a)*** 1:1 ***b)*** K no puede ser muy grande ***c)*** para mantener la fuerza iónica constante

15. Sí

16. Inhala

20. p$K_a \approx 10{,}8$

21. ***b)*** $N_{av} = 55{,}9$ ***c)*** [M] = 0,227 mM; $\overline{Q} = 0{,}881$ moléculas por micela ***d)*** $P_0 = 0{,}414$; $P_1 = 0{,}365$; $P_2 = 0{,}161$

Capítulo 20

3. Lámpara de D_2

8. ***a)*** $2{,}38 \times 10^3$ ***b)*** 143

10. ***a)*** $1{,}7 \times 10^4$ ***b)*** 0,05 nm ***c)*** $5{,}9 \times 10^4$ ***d)*** 0,000 43°, 0,013°

11. $T = 0{,}036\ 4$; $A = 1{,}439$

12. 0,124 2 mm

13. 77 K: 1,99 W/m²; 298 K: 447 W/m²

14. ***a)*** $M_\lambda = 8{,}79 \times 10^9$ W/m³ a 2,00 μm; $M_\lambda = 1{,}164 \times 10^9$ W/m³ a 10,00 μm ***b)*** $1{,}8 \times 10^2$ W/m² ***c)*** $2{,}3 \times 10^1$ W/m²

d) $\dfrac{M_{2,00\ \mu m}}{M_{10,00\ \mu m}} = 7{,}55$ a 1 000 K

$\dfrac{M_{2,00\ \mu m}}{M_{10,00\ \mu m}} = 3{,}17 \times 10^{-22}$ a 100 K

15. ***a)*** 34° ***b)*** 0°

18. ***a)*** 80,7° ***b)*** 0,955

19. ***a)*** 61,04° ***b)*** 51,06°

20. $n_{prisma} > \sqrt{2}$

21. ***b)*** 76° ***c)*** 0,20

22. ***a)*** 0,964 ***b)*** 343 nm; $5{,}83 \times 10^{14}$ Hz

23. ***b)*** azul

24. ***a)*** ±2 cm ***c)*** 0,5 cm⁻¹ ***d)*** 2,5 μm

26. 7

28. [en los ciclos, relación *S*/*N* predicha] a 1 000, 60,0 (observada) a 300, 32,9; a 100, 19,0; a 1, 1,90

Capítulo 21

8. Pb: 1,2 ± 0,2; Tl: 0,005 ± 0,001; Cd: 0,04 ± 0,01; Zn: 2,0 ± 0,3; Al: 7 (±2) × 10¹ ng/cm²

9. 589,3 nm

10. 0,025

11. Na: $0{,}003_8$ nm; Hg: $0{,}000\ 5_6$ nm

12. ***a)*** 283,0 kJ/mol ***b)*** $3{,}67 \times 10^{-6}$ ***c)*** 8,4% ***d)*** $1{,}03 \times 10^{-2}$

13.

Longitud de onda (nm):	591	328	154
N^*/N_0 a 2 600 K en llama:	$2{,}6 \times 10^{-4}$	$1{,}4 \times 10^{-7}$	$1{,}8 \times 10^{-16}$
N^*/N_0 a 6 000 K en plasma:	$5{,}2 \times 10^{-2}$	$2{,}0 \times 10^{-3}$	$1{,}2 \times 10^{-7}$

16. ***b)*** 204 μg/mL

17. ***a)*** 7,49 μg/mL ***b)*** 25,6 μg/mL

18. 17,4 μg/mL

19. 4,54 μM

Capítulo 22

3. 58,5

4. $1{,}5 \times 10^4$, sí

5. ~5 000

6. $2{,}0 \times 10^6$, $3{,}4 \times 10^6$

7. $C_6H_{11}^+$

8. 1 : 1,946 : 0,946 3

9. 1 : 8,05 : 16,20

10. ***a)*** 4 ***b)*** 6 ***c)*** $1\frac{1}{2}$

11. ***a)*** —Cl C_6H_5Cl: $M^{+\cdot} = 112$

b) Cl— —Cl $C_6H_4Cl_2$: $M^{+\cdot} = 146$

c) —NH_2 C_6H_7N: $M^{+\cdot} = 93$

d) $(CH_3)_2Hg$: $M^{+\cdot} = 228$

e) CH_2Br_2: $M^{+\cdot} = 172$

f) N N 1,10-fenantrolina, $C_{12}H_8N_2$: $M^{+\cdot} = 180$

g) Fe ferroceno, $C_{10}H_{10}Fe$: $M^{+\cdot} = 186$

12. $M^{+\cdot} = 206$; $CH^{79}Br_2{}^{35}Cl$

14. ***a***) masa de $p^+ + e^-$ = masa de ^1H
b) masa de $p^+ + n + e^-$ = 2,016 489 963 Da; masa de ^2H = 2,014 10 Da
c) $2,15 \times 10^8$ kJ/mol
d) $1,31 \times 10^3$ kJ/mol
e) 5×10^5

15. 0,342 7 : 1 : 0,972 8 : 0,315 4

16. (masa, intensidad): (84, 1) (85, 0,152) (86, 0,108) (87, 0,010 3) (88, 0,003 62) (89, 0,000 171) (90, 0,000 037)

18. $4,39 \times 10^4$ m/s; 45,6 μs; $2,20 \times 10^4$ espectros por segundo; $1,56 \times 10^4$ espectros por segundo

20. 93 m

25. ***a***) Modo de ion negativo, disolución neutra ***b***) 14,32

26. $n_A = 12$ y $n_I = 20$; Masa molecular media (sin considerar el pico G) es 15 126 Da

27. Carga = 4; masa molecular = 7 848,48 Da

28.

37:3:	$[MNH_4]^+ = C_{37}H_{72}ON$	$[MH]^+ = C_{37}H_{69}O$
X+1:	41,2% predicho	40,8% predicho
	35,8% observado	23,0% observado
X+2:	7,9% predicho	7,9% predicho
	7,0% observado	8,0% observado
37:2:	$[MNH_4]^+ = C_{37}H_{74}ON$	$[MH]^+ = C_{37}H_{71}O$
X+1:	41,3% predicho	40,8% predicho
	40,8% observado	33,4% observado
X+2:	7,9% predicho	7,9% predicho
	3,7% observado	8,4% observado

30. ***d***) $7,63_9$ μmol V/g

Capítulo 23

2. 3

7. ***a***) 0,080 M ***b***) 0,50

8. 0,088

9. ***c***) 4,5 ***d***) mayor

11. ***a***) 0,16 M en benceno ***b***) 2×10^{-6} M en benceno

12. 2 unidades de pH

13. ***a***) $2,6 \times 10^4$ a pH 1 y $2,6 \times 10^{10}$ a pH 4 ***b***) $3,8 \times 10^{-4}$

15. 1-C, 2-D, 3-A, 4-E, 5-B

18. ***a***) 17,4 cm/min ***b***) 0,592 min ***c***) 6,51 min

19. ***a***) 13,9 m/min, 3,00 mL/min ***b***) $k' = 7,02$, fracción de tiempo = 0,875 ***c***) 295

20. ***a***) 40 cm de longitud × 4,25 cm de diámetro ***b***) 5,5 mL/min ***c***) 1,11 cm/min para los dos

21. ***a***) 2,0 ***b***) 0,33 ***c***) 20

22. 19 cm/min

23. 0,6, 6

24. $K = 4,69$, $k' = 3,59$

25. 603, 0,854

26. ***a***) $1,39 \times 10^4$ ***b***) 36 μm ***c***) 0,72

27. ***a***) 1 ***b***) 2 ***c***) 1 ***d***) ninguno de los dos ***e***) B ***f***) B

29. 0,1 mm

32. 33 mL/min

36. 2,65 mm

37. ***a***) $1,1 \times 10^2$ ***b***) 0,89 mm

38. 138

39. Resolución = 0,83 ≈ diagrama b

40. 10,4 mL

41. 110 s^2, 43 s^2, 26,9 s

42. $4,0 \times 10^5$

43. ***a***) $9,8 \times 10^3$ ***b***) $2,6 \times 10^3$ ***c***) $8,2 \times 10^3$

44. ***a***) $k' = 11,25$, 11,45 ***b***) 1,018 ***c***) C_6HF_5: 60 800 platos, altura = 0,493 mm; C_6H_6: 66 000 platos, altura = 0,455 mm ***d***) C_6HF_5: 55 700 platos, C_6H_6: 48 800 ***e***) 0,96 ***f***) 0,94

Capítulo 24

8. ***a***) hexano < butanol < benceno < 2-pentanona < heptano < octano ***b***) hexano < heptano < butanol < benceno < 2-pentanona < octano ***c***) hexano < heptano < octano < benceno < 2-pentanona < butanol

9. ***a***) 3, 1, 2, 4, 5, 6 ***b***) 3, 4, 1, 2, 5, 6 ***c***) 3, 4, 5, 6, 2, 1

10. ***a***) 4,7 min, 1,3 ***b***) 1,8

11. 836

12. 27,1 min

17. ***b***) 0,16 ng (estrecha), 56 ng (ancha)

19. ***a***) $1,25_3$ ***c***) 77,6 mM

20. 0,41 μM

21. 932

23. $[^{14}NO_2^-] = 1,8$ μM; $[^{14}NO_3^-] = 384$ μM

24. ***a***) $A = 0$ ***b***) $B = 2D_m$

c) $C = C_s + C_m = \frac{2k'}{3(k'+1)^2}\frac{d^2}{D_s} + \frac{1 + 6k' + 11k'^2}{24(k'+1)^2}\frac{r^2}{D_m}$

d) u_x (óptimo) $= \sqrt{\frac{B}{C}}$; $H_{min} = \sqrt{2B(C_s + C_m)}$

25. ***a***) 0,58, 1,9 ***b***) 0,058 mm, 0,19 mm ***c***) $3,0 \times 10^5$ ***d***) 4,0

26. $D_m = 3,0 \times 10^{-5}$ m^2/s; $D_s = 5,0 \times 10^{-10}$ m^2/s

27. ***b***) límite $m = KV_fC_0$ ***c***) 0,69%, 41%

Capítulo 25

1. ***b***) Gradiente de presión (= gradiente de densidad)

4. ***a***) $L = 28,_6$; $14,_3$; 8,6 cm

5. 0,14 min; 0,30 min

10. ***a***) cromatografía de fase enlazada inversa ***b***) cromatografía de fase enlazada normal ***c***) cromatografía de intercambio iónico o cromatografía iónica ***d***) cromatografía de exclusión molecular ***e***) cromatografía de intercambio iónico ***f***) cromatografía de exclusión molecular.

11. 0,27 m^2

13. ***a)*** m/z 304 es BH^+ (cocaína protonada a N)
b) pérdida de $C_6H_5CO_2H$ ***e)*** grupo fenil

14. ***a)*** más corto ***b)*** amina

15. 126 mm

16. ***c)*** 1,1 min

24. 27,8 min predichos, 20,2 min observados

25. 36 min

26. Entre B y F: metanol 30% / tetrahidrofurano 8% / tampón 62%. Entre F y C:metanol 10% / tetrahidrofurano 24% / tampón 66%.

27. D: acetonitrilo 25% / metanol 30% / tampón 45%;
E: acetonitrilo 25% / tetrahidrofurano 20% / tampón 55%;
F: metanol 30% / tetrahidrofurano 20% / tampón 50%;
G: acetonitrilo 16,7% / metanol 20% / tetrahidrofurano 13,3% / tampón 50%.

28. 38%

29. ***a)*** menor ***b)*** mayor

30. De 40 a 70% en acetonitrilo en 60 minutos

31. Menor caudal, columna más larga, o menor tamaño de partícula.

Capítulo 26

6. 38–75 μm; malla de 200/400

8. ***a)*** 30 ***b)*** 3,3 ***c)*** aumentará

9. Carga de catión = 0,002 02 M, carga del anión = −0,001 59 M; o algunas concentraciones son inexactas o algunos materiales iónicos no se detectaron.

10. 38,0%

12. ***b)*** 29 ng/mL

14. ***b)*** 10 μm

15. ***a)*** 40,2 mL ***b)*** 0,42

16. transferrina: 0,127; citrato férrico: 0,789

17. ***a)*** 2 000 ***b)*** 300

18. ***a)*** 5,7 mL ***b)*** 11,5 mL ***c)*** los solutos se tienen que adsorber.

19. 320 000

24. ***a)*** 0,167 mm ***b)*** 0,016 s ***c)*** 0,000 40 s ***d)*** 0,064 s

27. ***a)*** $1{,}15 \times 10^4$ Pa ***b)*** 1,17 m

28. ***a)*** 29,5 fmol ***b)*** $3{,}00 \times 10^3$ V

29. $9{,}2 \times 10^4$ platos, $4{,}1 \times 10^3$ platos (las medidas son alrededor de tres veces menores que las que se indican en la figura tomada de la fuente original)

30. ***a)*** maleato ***b)*** el fumarato se eluye antes
c) el maleato se eluye antes.

31. ***a)*** pH 2: 920 s; pH 12: 150 s ***b)*** pH 2: nunca; pH 12: 180 s

32. ***a)*** $t_{120\,kV}/t_{28\,kV} = 4{,}3$ (relación observada = 3,9)
b) $N_{120\,kV}/N_{28\,kV} = 4{,}3$ ***c)*** $\sigma_{120\,kV}/\sigma_{28\,kV} = 0{,}48$
d) Al aumentar el voltaje disminuye el tiempo de migración, reduciendo así la dispersión de las bandas por difusión.

34. $1{,}3_5 \times 10^4$ platos; 30 μm

35. 20,5 min

36. $z_0 = -3{,}28$

37. $2{,}0 \times 10^5$ platos

38. Tiamina < (niacinamida + riboflavina) < niacina; la tiamina es la más soluble.

40. 5,55

41. ***a)*** ^{148}Nd, 0,054 8_7 μg; ^{150}Nd, 0,085 2_4 μg ***b)*** A, 5,38 mg; B, 7,48 mg

Capítulo 27

9. 0,022 86 M

10. 1,94% en peso

11. 0,085 38 g

12. 50,79% en peso

13. 0,191 4 g; 0,107 3 g

14. 104,1 ppm

15. 7,22 mL

16. 0,339 g

17. K_2CO_3 14,5% en peso; NH_4Cl 14,6% en peso

18. 40,4% en peso

19. 22,65% en peso

20. ***a)*** 40,05% en peso ***b)*** 39%

21. ***a)*** 1,82 ***b)*** $Y_2O_2(OH)Cl$ o $Y_2O(OH)_4$

22. ***b)*** 0,204 (±0,004)

23. ***a)*** 5,5 mg/100 mL ***b)*** 5,834 mg, sí

28. 11,69 mg CO_2, 2,051 mg H_2O

30. $C_4H_9NO_2$

31. 10,5% en peso

32. $C_8H_{9,06\,\pm0,17}N_{0,997\,\pm0,010}$

33. 12,4% en peso

34. ***a)*** Nivel de probabilidad del 95%: 10,16 ± 1,94 μmol Cl^- (experimento 1), 10,77 ± 2,29 μmol Cl^- (experimento 2) ***b)*** La diferencia no es significativa ***c)*** 24,3 mg $BaSO_4$ ***d)*** 4,35%

Capítulo 28

2. ***a)*** 5% ***b)*** 2,6%

3. 1,0 g

4. malla de 120/170

5. 10^4 ± 0,99%

6. ***a)*** 15,8 ***b)*** 1,647 ***c)*** 474–526

7. 95%: 8; 90%: 6

8. ***a)*** 5,0 g ***b)*** 7

9. ***a)*** Na_2CO_3: 4,47 μg, $8{,}94 \times 10^5$ partículas
K_2CO_3: 4,29 μg, $2{,}24 \times 10^7$ partículas
b) $2{,}33 \times 10^4$
c) Na_2CO_3: 3,28%, K_2CO_3: 0,131%

10. Zn, Fe, Co, Al

11. Evita posibles explosiones

14. ***a***) 53

15. 64,90% en peso

Capítulo 29

1. ***a***) 7 600 ***b***) polietileno

5. datos con 1% de ruido: $y = 26{,}075x + 12{,}455$, $R^2 = 0{,}999\,3$; datos con 10% de ruido: $y = 23{,}336x + 141{,}27$, $R^2 = 0{,}973\,1$

7. ***a***) El Ni(H) $(EDTA)^-$ es $NiC_{10}H_{13}N_2O_8$ con m/z 347. La pérdida de agua da una m/z 329. ***c***) 22,2 ng/mL: precisión = 23,8%, exactitud = 6,6%; 88,2 ng/mL: precisión = 13,9%, exactitud = −6,5%; 314 ng/mL: precisión = 7,8%, exactitud = −3,6%

8. ***a***) 4%, 128% ***b***) 1,4%

10. Límite de detección = 125 cuentas; concentración mínima detectable = $4{,}5 \times 10^{-8}$ M

11. ***a***) 4 Límite de detección: 0,086, 0,107, 0,101 y 0,119 μg/mL; media = 0,10 μg/mL ***b***) 0,000 058

17. $s_{muestreo} = 0{,}09_9$% en peso; $s_{análisis} = 0{,}05_1$% en peso

18. $s_{muestreo} = 2{,}0_1$ mM; $s_{análisis} = 0{,}7_3$ mM

Índice

Abreviaturas

AP = Apéndice
d = demostración
i = ilustración
m = nota al margen
n = nota al pie de página
NR = Notas y referencias
p = problema
r = recuadro
t = tabla

Constantes físicas

Término	Símbolo		Valor
Carga elemental	e	1,602 176 53 (14)[†]	$\times 10^{-19}$ C
		4,803 204 20 (19)	$\times 10^{-10}$ esu
Velocidad de la luz en el vacío	c	2,997 924 58	$\times 10^{8}$ m/s
			$\times 10^{10}$ cm/s
Constante de Planck	h	6,626 069 3 (11)	$\times 10^{-34}$ J · s
			$\times 10^{-27}$ erg · s
$h/2\pi$	$\hbar$	1,054 571 596 (82)	$\times 10^{-34}$ J · s
			$\times 10^{-27}$ erg · s
Número de Avogadro	N	6,022 141 15 (10)	$\times 10^{23}$ mol^{-1}
Constante de los gases	R	8,314 472 (15)	J/(mol · K)
			V · C/(mol · K)
			$\times 10^{-2}$ L · bar/(mol · K)
			$\times 10^{7}$ erg/(mol · K)
		8,205 746 (15)	$\times 10^{-5}$ m^3 · atm/(mol · K)
			$\times 10^{-2}$ L · atm/(mol · K)
		1,987 207 (4)	cal/(mol · K)
Constante de Faraday (= Ne)	F	9,648 533 83 (83)	$\times 10^{4}$ C/mol
		2,892 557 77 (12)	$\times 10^{14}$ esu/mol
Constante de Boltzmann (= R/N)	k	1,380 650 3 (24)	$\times 10^{-23}$ J/K
			$\times 10^{-16}$ erg/K
Masa del electrón en reposo	m_e	9,109 381 88 (72)	$\times 10^{-31}$ kg
			$\times 10^{-28}$ g
Masa del protón en reposo	m_p	1,672 621 58 (13)	$\times 10^{-27}$ kg
			$\times 10^{-24}$ g
Constante dieléctrica (permitividad) de espacio libre	ε_0	8,854 187 817	$\times 10^{-12}$ $C^2/(N \cdot m^2)$
Constante de la gravitación	G	6,674 2 (10)	$\times 10^{-11}$ $m^3/(s^2 \cdot kg)$

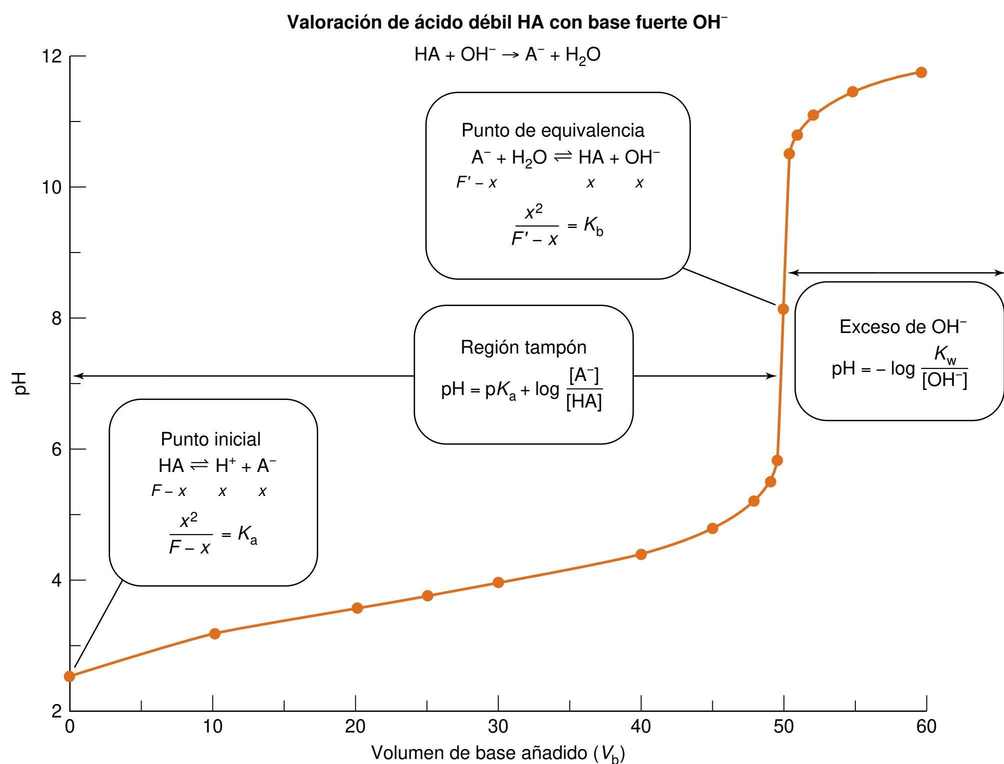
[†]Los números entre paréntesis son las incertidumbres en los últimos dígitos.

FUENTE: P. J. MOHR y B. N. TAYLOR, CODATA values from www.physics.nist.gov/constants.

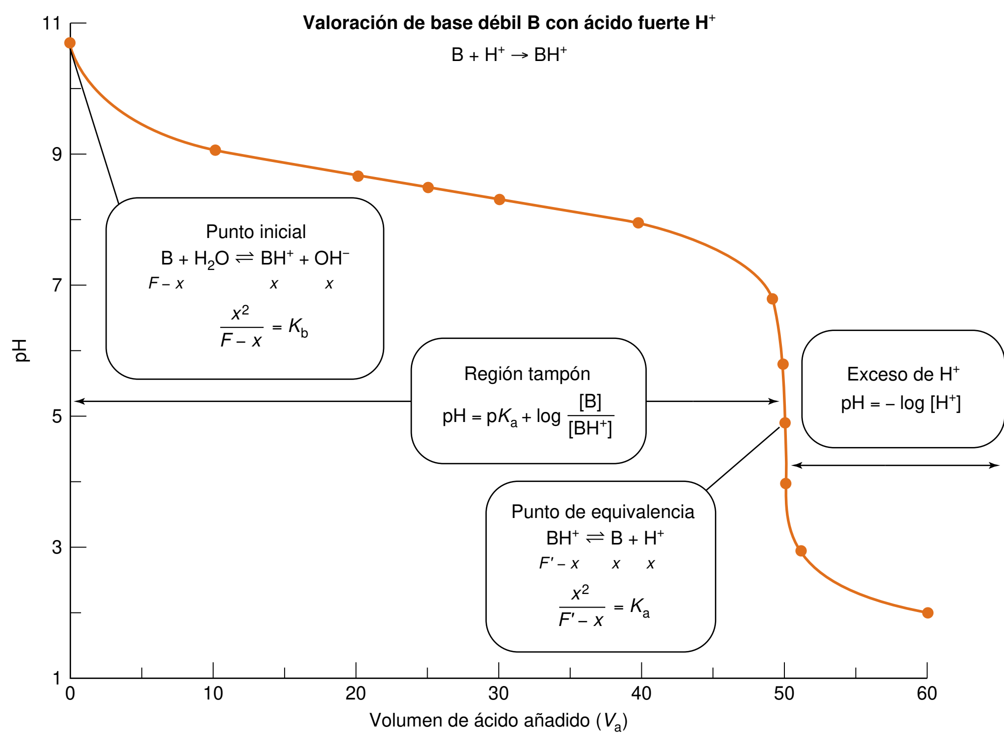
Ácidos y bases concentradas

Nombre	% p aproximado	Masa molecular	Molaridad aproximada	Densidad aproximada (g/mL)	Mililitros de reactivo necesarios para preparar 1 L de disolución ~1,0 M
Ácido					
Acético	99,8	60,05	17,4	1,05	57,3
Clorhídrico	37,2	36,46	12,1	1,19	82,4
Fluorhídrico	49,0	20,01	31,8	1,30	31,4
Fosfórico	85,5	97,99	14,7	1,69	67,8
Nítrico	70,4	63,01	15,8	1,41	63,5
Perclórico	70,5	100,46	11,7	1,67	85,3
Sulfúrico	96,0	98,08	18,0	1,84	55,5
Base					
Amoníaco[†]	28,0	17,03	14,8	0,90	67,6
Hidróxido de potasio	45,0	56,11	11,5	1,44	86,6
Hidróxido de sodio	50,5	40,00	19,3	1,53	51,8

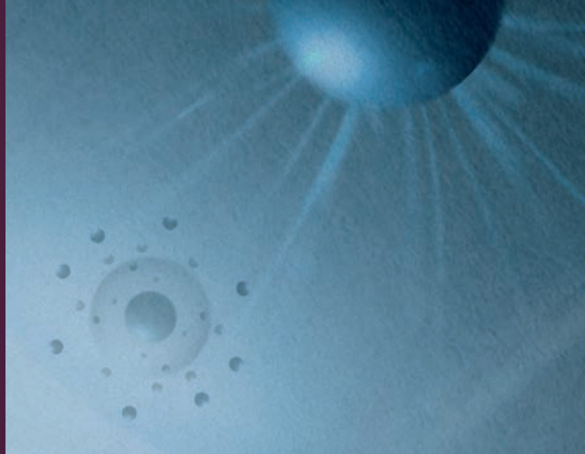
[†]Un 28,0% p de amoníaco es equivalente a un 56,6% p de hidróxido de amonio.



Valoración de ácido débil HA con base fuerte OH^-
$HA + OH^- \rightarrow A^- + H_2O$
Punto de equivalencia
$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$
$F' - x$ x x
$\frac{x^2}{F' - x} = K_b$
Región tampón
$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$
Exceso de OH^-
$pH = -\log \frac{K_w}{[OH^-]}$
Punto inicial
$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$
$F - x$ x x
$\frac{x^2}{F - x} = K_a$
pH
2
4
6
8
10
12
0
10
20
30
40
50
60
Volumen de base añadido (V_b)



Valoración de base débil B con ácido fuerte H^+
$B + H^+ \rightarrow BH^+$
Punto inicial
$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$
$F - x$ x x
$\frac{x^2}{F - x} = K_b$
Región tampón
$pH = pK_a + \log \frac{[B]}{[BH^+]}$
Exceso de H^+
$pH = -\log [H^+]$
Punto de equivalencia
$BH^+ \rightleftharpoons B + H^+$
$F' - x$ x x
$\frac{x^2}{F' - x} = K_a$
pH
1
3
5
7
9
11
0
10
20
30
40
50
60
Volumen de ácido añadido (V_a)



DANIEL C. HARRIS

Análisis químico cuantitativo

3ª Edición

ANÁLISIS QUÍMICO CUANTITATIVO está considerado como uno de los mejores libros de introducción a la Química analítica, una materia fundamental en la carrera de Química y necesaria también en otras disciplinas como la bioquímica, ingeniería química, biología, farmacia y ciencias ambientales. Los contenidos del texto se presentan de manera amena, sencilla y comprensible, centrándose especialmente en los conceptos y técnicas que son básicas para los estudiantes universitarios.

ANÁLISIS QUÍMICO CUANTITATIVO excede los objetivos de un curso universitario y tiene el gran mérito de constituir una valiosa obra de referencia para los profesionales que han de actualizar sus conocimientos. Los distintos apéndices del libro incluyen datos muy útiles, especialmente las tablas con las constantes de disociación ácida y los productos de solubilidad de diferentes compuestos.

Puesto que son una potente herramienta para tratar información cuantitativa, las hojas de cálculo tienen una importancia especial en este libro, y se utilizan ampliamente para resolver problemas que ilustran la mayoría de los temas. Sin embargo, el libro se puede seguir, sin pérdida de continuidad, prescindiendo de su uso.

En www.whfreeman.com/qca se pueden encontrar ejercicios prácticos, cuestiones y otros problemas junto con sus soluciones, así como temas complementarios, hojas de cálculo para Excel y transparencias en formato Power-Point.



EDITORIAL REVERTÉ S.A.
www.reverte.com